

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013718689

WPI Acc No: 2001-202919/200120

**Use of acrylic polymers containing polyoxyalkylene-siloxane derivatives
in pharmaceutical and cosmetic preparations, e.g. drug tablets,
disinfectant spray, nail varnish or hair spray**

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: DAUSCH W M; ENGESSER J; WITTELER H

Number of Countries: 024 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200113884	A2	20010301	WO 2000EP8220	A	20000823	200120 B
EP 1207843	A2	20020529	EP 2000962362	A	20000823	200243
			WO 2000EP8220	A	20000823	
CN 1371268	A	20020925	CN 2000812099	A	20000823	200305
JP 2003507407	W	20030225	WO 2000EP8220	A	20000823	200317
			JP 2001518023	A	20000823	

Priority Applications (No Type Date): DE 1040642 A 19990826

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200113884 A2 G 68 A61K-009/00

Designated States (National): CN JP RO SI US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE

EP 1207843 A2 G A61K-007/06 Based on patent WO 200113884

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
LU MC NL PT RO SE SI

CN 1371268 A A61K-007/06

JP 2003507407 W 101 A61K-047/34 Based on patent WO 200113884

Abstract (Basic): WO 200113884 A2

NOVELTY - The use in pharmaceutical preparations of polymers obtained by radical polymerisation of a mixture of ethylenically unsaturated monomers (I) and polyalkylene oxide-containing silicone derivatives (II).

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) preparations containing components as above plus other polymers selected from polyvinylpyrrolidones, polyvinyl-caprolactams, polyurethanes, copolymers of (meth)acrylic acid, methyl methacrylate, octyl-acrylamide, butylaminoethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate, copolymers of tert.-butyl acrylate, ethyl acrylate and methacrylic acid, copolymers of ethyl acrylate and methacrylic acid, copolymers of N-tert.-butylacrylamide, ethyl acrylate and acrylic acid, copolymers of vinyl acetate and crotonic acid and/or (vinyl) neodecanoate and/or copolymers of vinyl acetate and/or propionate and N-vinyl-pyrrolidone;

(2) preparations containing components as above and a UV-protective filter.

USE - Polymers obtained from (I) and (II) are used as film-formers, coating materials and/or binders in pharmaceutical preparations and in preparations for decorative cosmetics (claimed).

ADVANTAGE - Water-soluble or -dispersible polymers have an excellent binder action and coating properties, enabling the production of pharmaceutical preparations with better long-term mechanical

stability, resorbability and bioavailability (e.g. tablets and other drug preparations), excellent flexibility and adhesion to skin (e.g. spray bandages for wounds) and of hair- and skin-care preparations with better wetting, film-forming and setting properties.

pp; 68 DwgNo 0/0

Derwent Class: A14; A25; A26; A96; B07; D21; G02

International Patent Class (Main): A61K-007/06; A61K-009/00; A61K-047/34

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/04;

A61K-007/075; A61K-007/11; A61K-009/06; C08F-002/44; C08F-283/12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-507407

(P2003-507407A)

(43) 公表日 平成15年2月25日 (2003.2.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 47/34		A 6 1 K 47/34	4 C 0 7 6
7/00		7/00	J 4 C 0 8 3
7/04		7/04	4 J 0 1 1
7/075		7/075	4 J 0 2 6
7/11		7/11	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 101 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-518023(P2001-518023)
(86) (22) 出願日 平成12年8月23日 (2000.8.23)
(85) 翻訳文提出日 平成14年2月25日 (2002.2.25)
(86) 国際出願番号 PCT/EP00/08220
(87) 国際公開番号 WO01/013884
(87) 国際公開日 平成13年3月1日 (2001.3.1)
(31) 優先権主張番号 199 40 642.1
(32) 優先日 平成11年8月26日 (1999.8.26)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, RO, SI, US

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハーフェン カール-ボッシュシュトラッセ 38
(72) 発明者 ダウシュ, ウィルマ, エム.
ドイツ連邦共和国 67117 リンバーガーホフ, ボール-ミュンヒ シュトラッセ 6
(72) 発明者 エンゲサー, ジャクリーン
ドイツ連邦共和国 67071 ルードヴィッヒスハーフェン, シュロスガッセ 4
(74) 代理人 弁理士 平木 祐輔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシロキサン含有重合体を含む化粧品および/または医薬製剤ならびにその使用

(57) 【要約】

本発明は、水溶性または水に分散可能なポリシロキサンを含有する重合体、さらにはその他の重合体および/または紫外線から保護するフィルターを含んでなる化粧品および/または医薬製剤に関する。本発明はまた、かかる製剤の使用、およびポリシロキサンを含有する重合体の使用に関する。

【特許請求の範囲】

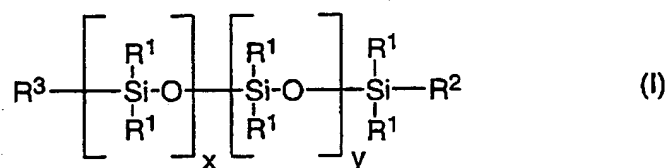
【請求項1】 (a) エチレン性不飽和モノマーと、

(b) ポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体と

のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる付加重合体の、医薬製剤における使用。

【請求項2】 用いられるポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体(b)が、式I：

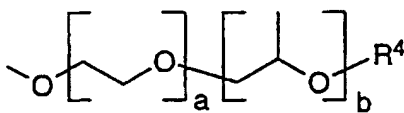
【化1】



式中、

 R^2 は、 CH_3 または

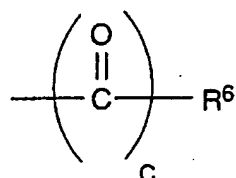
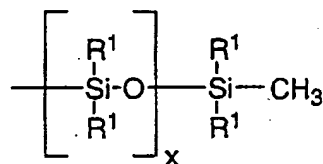
【化2】



であり、

 R^3 は、 CH_3 または R^2 であり、 R^4 は、H、 CH_3 、

【化3】

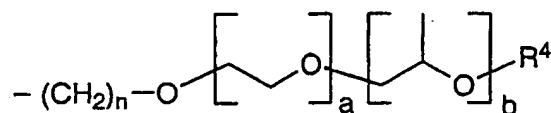


であり、

R^6 は、1~40個の炭素原子を有する有機基であって、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を含むことができ、または、 C=O の場合には無機酸の陰イオンでもあり、

基 R^1 は、同一であっても異なってもよく、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の基に由来するか、3~20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素であるか、芳香族性のものであるか、または R^2 と同一のものであり（ここで、 R^2 は、

【化4】



で示される。）、

ただし、基 R^1 、 R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つは、上記の定義にしたがうポリアルキレンオキシド含有基であり、

n は、1~6の整数であり、

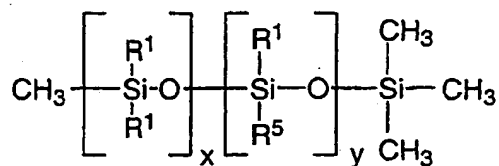
x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が300~30,000になるような整数であり、

a、bは、0～50の整数であってよく、ただし、aとbの和は0よりも大きく、
cは、0または1である。}

で示されるものである、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 式Iが、

【化5】

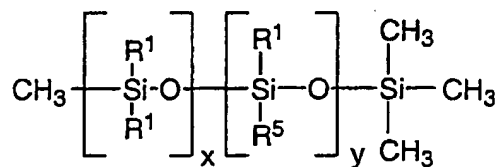


{式中、 R^1 および R^5 は請求項2に示された意味を有する。}

で示される、請求項2に記載の使用。

【請求項4】 式Iが、

【化6】

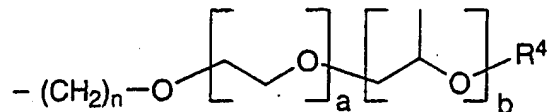


{式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化7】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキルであり、

nは、1～6、特に2～4であり、

xおよびyは、ポリシロキサンプロックの分子量が1000～5000になるような整数であり、

a、bは、0～50の整数であってよく、ただし、aとbの和は0よりも大きい。}

で示される、請求項3に記載の使用。

【請求項5】 (a)が、少なくとも1種の(メタ)アクリレートである、請求項1～4のいずれか1項に記載の使用。

【請求項6】 (a)が、

(a1) アクリル酸 α -ブチルおよび

(a2) メタクリル酸

からなる群から選択される、請求項1～5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項7】 (a)の量が50～99.9重量%であり、

(b)の量が0.1～50重量%であり、

ただし、その割合は合計100%になる、

請求項1～6のいずれか1項に記載の使用。

【請求項8】 (a1)の量が49.5～99重量%であり、

(a2)の量が0.5～40重量%であり、

(b)の量が0.5～20重量%であり、

ただし、その割合は合計100%になる、

請求項1～6のいずれか1項に記載の使用。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の付加重合体の、医薬製剤における被膜形成剤、コーティング剤および/または結合剤としての使用。

【請求項10】 (a) エチレン性不飽和モノマー、および

(b) ポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体

のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる付加重合体と、

ポリビニルピロリドン；

ポリビニルカプロラクタム；

ポリウレタン；

アクリル酸、メタクリル酸メチル、オクチルアクリルアミド、メタクリル酸ブ

チルアミノエチルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルの共重合体；

アクリル酸 ϵ -ブチル、アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体；

アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体；

N- ϵ -ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチルおよびアクリル酸の共重合体；

酢酸ビニルおよびクロトン酸および／または（ビニル）ネオデカノエートの共重合体；ならびに

酢酸ビニルおよび／またはプロピオン酸ビニルおよびN-ビニルピロリドンの共重合体

からなる群から選択されるさらなる重合体と、

を含む製剤。

【請求項11】 (a) エチレン性不飽和モノマー、および

(b) ポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体

のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる付加重合体と、

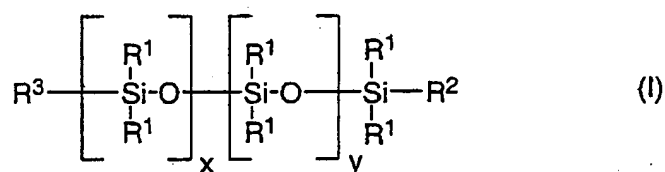
紫外線保護フィルターと、

を含む製剤。

【請求項12】 用いられるポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体

(b)が、式I：

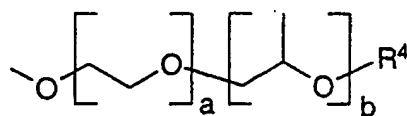
【化8】



式中、

R^2 は、 CH_3 または

【化9】

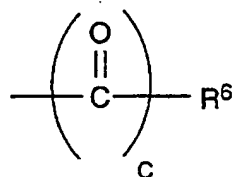
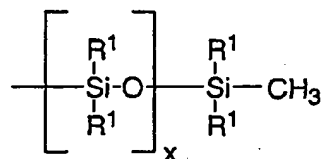


であり、

R^3 は、 CH_3 または R^2 であり、

R^4 は、 H 、 CH_3 、

【化10】

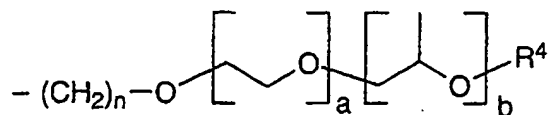


であり、

R^6 は、1~40個の炭素原子を有する有機基であって、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を含むことができ、または、 C=O の場合には無機酸の陰イオンでもあり、

基 R^1 は、同一であっても異なってもよく、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の基に由来するか、3~20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素であるか、芳香族性のものであるか、または R^5 と同一のものであり（ここで、 R^5 は

【化11】



で示される。)、

ただし、基 R^1 、 R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つは、上記の定義にしたがう
ポリアルキレンオキシド含有基であり、

n は、1~6の整数であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が300~30,000になるような整
数であり、

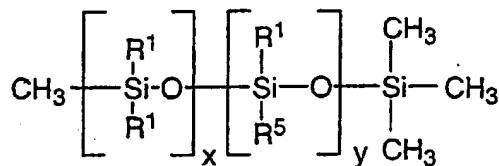
a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きく、

c は、0または1である。}

で示されるものである、請求項10または11に記載の製剤。

【請求項13】 式Iが、

【化12】

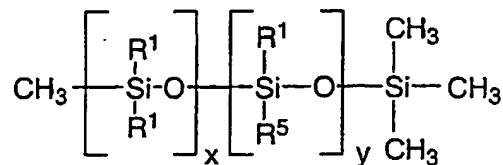


{式中、 R^1 および R^5 は請求項12に示された意味を有する。}

で示される、請求項12に記載の製剤。

【請求項14】 式Iが、

【化13】

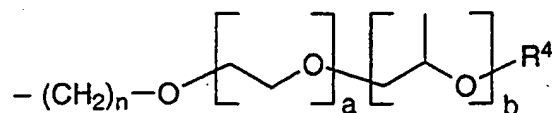


{式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化14】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 C_1-C_4 のアルキルであり、

n は、1~6、特に2~4であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きい。}

で示される、請求項13に記載の製剤。

【請求項15】 (a) が、少なくとも1種の(メタ)アクリレートである、請求項10~14のいずれか1項に記載の製剤。

【請求項16】 (a) が、

(a1) アクリル酸 α -ブチルおよび

(a2) メタクリル酸

からなる群から選択される、請求項10~15のいずれか1項に記載の製剤。

【請求項17】 付加重合体が、

50~99.9重量%の(a)と、

0.1~50重量%の(b)と

(ただし、その割合は合計100%になる)

から得られるものである、請求項10~16のいずれか1項に記載の製剤。

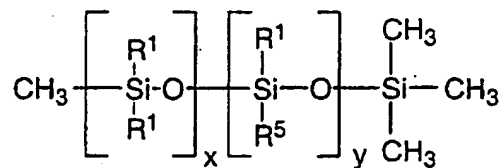
【請求項18】 付加重合体が、

(a1) 49.5~99重量%の(メタ)アクリレートと、

(a2) 0.5~40重量%の別の(メタ)アクリレートと、

(b) 0.5~20重量%の下記式：

【化15】

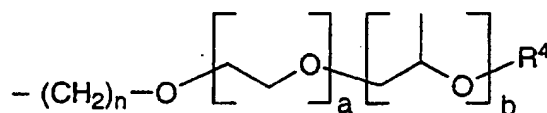


式中、

R¹ は、-CH₃であり、

R⁵ は、

【化16】



であり、

R⁴ は、-H、-COCH₃、C₁-C₄のアルキルであり、

nは、1~6、特に2~4であり、

xおよびyは、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a、bは、0~50の整数であってよく、ただし、aとbの和は0よりも大きい。}

で示されるシリコン誘導体と

(ただし、その割合は合計100%になる)

から得られるものである、請求項10~17のいずれか1項に記載の製剤。

【請求項19】 医薬製剤における請求項10~18のいずれか1項に記載の製剤の使用。

【請求項20】 化粧品製剤における請求項10~18のいずれか1項に記載の製剤の使用。

【請求項21】 ネールケア組成物における請求項20に記載の使用。

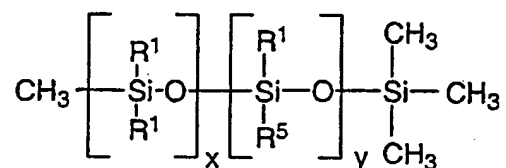
【請求項22】 装飾化粧品用製剤における請求項20に記載の使用。

【請求項23】 マニキュア液における請求項22に記載の使用。

【請求項24】 請求項10～18のいずれか1項に記載の製剤の、被膜形成剤としての使用。

【請求項25】 (a1) (メタ) アクリレートと、
(a2) 別の (メタ) アクリレートと、
(b) 下記式：

【化17】

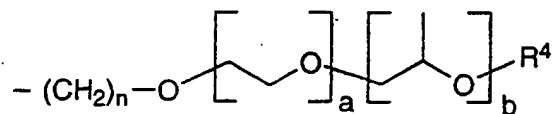


式中、

R¹ は、-CH₃であり、

R⁵ は、

【化18】



であり、

R⁴ は、-H、-COCH₃、C₁-C₄のアルキルであり、

nは、1～6、特に2～4であり、

xおよびyは、ポリシロキサンプロックの分子量が1000～5000になるような整数であり、

a、bは、0～50の整数であってよく、ただし、aとbの和は0よりも大きい。

で示されるシリコン誘導体と

のモノマー混合物をラジカル重合することによって得られる付加重合体の、装飾化粧品用製剤における使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、水溶性または水分散性ポリシロキサン含有重合体およびさらなる重合体および／または紫外線保護フィルターを含んでなる化粧品および／または医薬製剤に関する。また、これらの製剤の使用およびポリシロキサン含有付加重合体の使用にも関する。

【0002】

被膜形成特性を有する重合体は化粧品および／または医薬製剤に用いられており、特に毛髪および皮膚用化粧品の添加剤として好適である。

【0003】

皮膚用化粧品製剤では、重合体は特定の活性を示し得る。重合体は、特に、皮膚の保湿およびコンディショニング、ならびに皮膚の感触の改善に役立ち得る。皮膚は、より滑らか、かつより柔軟になる。

【0004】

毛髪用化粧品製剤では、重合体は、毛髪のセット、毛髪スタイリングおよび毛髪構造の改善に用いられている。重合体は、適合性を高め、毛髪の感触を改善する。これらの毛髪トリートメント組成物は、一般に、アルコールまたはアルコールと水との混合物中に被膜形成剤を溶かした溶液を含む。

【0005】

毛髪トリートメント組成物の必要条件は、それらが特に、光沢、柔軟性および自然な心地よい感触を毛髪に与えるということである。

【0006】

ビニルラクタム単独重合体および共重合体またはカルボキシレート含有重合体を用いることが知られている。高い大気湿度での強力なセット、柔軟性、毛髪からの洗い流し性およびその他の配合成分との適合性といった特性の所望のプロファイルが、疎水性モノマー、弾性を与えるモノマーおよびカルボキシル含有モノマーの組合せの共重合によって達成される。

【0007】

しかしながら、これらの重合体を用いるヘアスタイルセットの感触は不快なほ

どざらざらとし、また自然なものでもない。柔軟剤の添加によりかかるヘアスタイルの感触は改善されるが、それによってセット作用も低下する。

【0008】

ポリシロキサンが用いられることが多いが、これらは極性重合体とは不適合であり、それらを多少なりとも配合できるようにするためにはさらなる添加剤が必要となることが多い。製剤の貯蔵の際および使用の際の両方において分離が問題を引き起こし得る。

【0009】

従って、分離を防止するために、ポリシロキサン基を重合体に共有結合させる試みが多数行われた。EP-A 408 311はポリジメチルシロキサン側鎖が結合している炭素主鎖を有するグラフト共重合体を記載している。ポリシロキサン鎖を保持する不飽和モノマーを用いて製造される重合体のみが記載されている。ポリジメチルシロキサン側鎖が結合した炭素主鎖を有するグラフト共重合体は記載されていない。

【0010】

EP-A 670 342はヘアケア組成物におけるアルコキシル化シリコーンの使用を記載している。ヘアケア組成物における不飽和化合物の付加重合体の使用は開示されていない。市販の毛髪セット用重合体への添加剤としてのアルコキシル化シリコーンの使用はその感触を改善するが、セット作用も低下する。

【0011】

欧州特許EP-A 412 704およびEP-A 412 707は、通常の疎水性モノマーおよび親水性モノマーと重合される、1000~50,000のモル質量を有するマクロモノマー形態のポリシロキサン基を記載している。これらのモノマーの合成は並外れて複雑である。それらは高分子量であるために、未反応のモノマーおよびその不活性不純物を重合体から分離除去することは実質的に不可能である。これらは毒性の危険およびアレルギー性の危険を示す。さらに、得られる共重合体は、良好な作用を達成するために、前記の特許が教示するように、さらなる重合体、担体およびさらなる助剤と組み合わせて配合しなければならないことが多い。

【0012】

DE 42 40 108は、防汚コーティング、特に落書き防止コーティングとして好適なポリシロキサン含有結合剤を記載している。しかしながら、これらの結合剤はワニス様であり化粧品目的には適していない。

【0013】

WO 99/04750は、ポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体の存在下でのエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合により得られる重合体を記載している。

【0014】

本発明は、

(a) エチレン性不飽和モノマーと、

(b) ポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体と

のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる付加重合体の、医薬製剤における使用を提供する。

【0015】

錠剤、カプセル剤、植込剤、顆粒剤、結晶などのような固体医薬製剤は、極めて多種多様な理由のために、被覆される、すなわちフィルムコーティングが施される。例えば、これで不快な臭味を隠すことができ、また飲み込みやすさを改善できる。錠剤の内側を通過する水蒸気および酸素が低下するので、コーティングすることで有効成分の安定性を高めることができる。製剤はよりよい外観を呈し、また色素を配合することでより良好に区別できる。さらに、特に、フィルムコーティングにより有効成分の放出速度を調節することができる。

【0016】

一般に即時放出剤形と遅延放出剤形は区別される。

【0017】

即時放出形の場合には、錠剤の崩壊および製剤からの有効成分の放出は、フィルムコーティングは胃液に迅速に溶解しなければならないという理由のために、可能であれば、被膜により影響を受けるべきではない。さらに、良好な被膜特性を有さなければならない。引っ張り強さおよび破断点伸びは、フィルムコーティングが、製薬加工、特に包装の際、および輸送または貯蔵の際に生じるような機

械的作用に耐えるように高くなければならない。

【0018】

即時放出錠剤のコーティングに用いられることの多い製品としてはヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)がある。ヒドロキシプロピルメチルセルロースは水溶液中の濃度が増すにつれて粘度の急上昇を示す。同様の挙動はヒドロキシプロピルセルロース(HPC)でも示される。

【0019】

被膜形成剤溶液は、錠剤のコーティングの際に細かい霧状にして吹きつけなければならない、また形成される液滴が錠剤表面を完全に湿らし、かつ十分にのびなければならないので、粘度は噴霧ノズルおよび装置の種類により異なるが、ある限界(150から250mPasの間)を超えてはならない。従って、HPMCの場合には比較的低い被膜形成剤濃度でしか用いることができない。

【0020】

ファルマコート(登録商標) 606(Shin-etsu)の濃度について文献に示されている推奨値は5~7重量%である(Pharmaceutical Coating Technology, Graham Cole 編, Taylor and Francis Ltd. 1995 および製造業者の技術データシート)。このように噴霧濃度が低いことから加工時間が比較的長くなり、従ってコストも上昇する。

【0021】

さらに、ヒドロキシプロピルメチルセルロースは、特に、湿潤挙動において、錠剤表面での接着性において、色素結合能において、被膜の機械的性質において、吸湿性において、ならびに水蒸気および酸素の透過性において、溶解速度において、さらにはフィルムコーティング錠とコア間の崩壊時間の相違においてその他の欠点を有する。

【0022】

ヒドロキシプロピルメチルセルロースで製造された被膜の弾性は低いので、湿潤条件での貯蔵の際にコアの膨潤の結果としてフィルムコーティング錠の割れが生じることが多い。可塑剤を用いてもこの問題はごくわずかに改善されるにすぎない。それどころか、粘着性の被膜となり、移行(migration)の結果として錠剤特

性に変化が生じる可能性がある。

【0023】

有効成分の作用を延長する目的で、長期にわたって薬物を放出する経口剤形（一般に、遅延放出剤形）はますます重要なものになっている。有利なことに、それらはあまり頻繁に服用しなくてもよいことから患者の服薬遵守の向上と関連しており、血漿ピークの回避の結果としての副作用の減少、薬物のより均一な血中濃度、および局所炎症の回避と関連している。水に不溶性であるが半透性または薬物が拡散する細孔を有する被膜でコーティングされた薬物含有コアの製剤に加え、薬物をマトリックスに包埋することにより放出を制御および延長することができる。さらに、イオン交換樹脂および治療系（例えば、OROS）を使用できる。

【0024】

特に、薬物を親水コロイドマトリックスに包埋することは、単純かつ低コストの製造という利点、および用量ダンピング作用が生じることがないために薬剤安全性が高いという利点を与える。通常、この目的のために用いられる、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸またはアルギン酸塩、およびキサンタンなどの助剤は使用の際に欠点を有する。そのような欠点としては、直接錠剤化を妨げる不十分な流動性、浸透圧モル濃度（塩含量）および放出媒質のpHに対する薬物の放出の依存性が挙げられる。このことはHPMCおよびヒドロキシプロピルセルロース、キサンタンおよびアルギン酸塩にも同様に当てはまる。また、キサンタンを使用すると硬度が低い錠剤となり、アルギン酸塩の直接錠剤化ではほんのわずかな放出遅延特性（最大8時間）を有する圧縮体が生じる。自然膨潤物質（例えば、アルギン酸塩）は全般にバッチ間で広範なばらつきを示す。

【0025】

結合剤は、加工性および機械的強度を増大するために医薬製剤に用いられる。それらは、通常、錠剤、顆粒剤および植込剤に用いられ、流動性の向上、高破壊強度および低破砕性をもたらす。

【0026】

現在用いられている、マルトデキストリンまたはポリビニルピロリドンなどの

結合剤は不十分な破壊強度および破碎性をもたらすことが多い。デンプンのりおよびヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) などのその他の結合剤は、高粘度のために、低濃度でしか使用できない。

【0027】

さらに、被膜形成助剤が、皮膚または粘膜に適用されるか、あるいは身体に全身的に導入される溶液およびスプレーに用いられている。その例としては創傷治療用製剤およびスプレー式包帯、また無傷の皮膚または粘膜に適用するための製剤もある。この場合、皮膚は被膜によって保護され、有効成分は皮膚に、または皮膚を通じて浸透し得る。

【0028】

経皮治療系の場合および創傷絆創膏の場合には、ちょうど前記の製剤の場合のように、高い柔軟性が必要であるが、現在利用できる製品はこれを持っていない。必要な柔軟性を達成する可能性のある可塑剤を使用することは毒物学的および薬理学的理由から望ましくない。

【0029】

本発明の目的は、医薬製剤における、上記の欠点を持たないコーティング剤、結合剤および／または被膜形成剤としての水溶性または水分散性重合体を提供することである。

【0030】

驚くべきことに、本発明者らは本発明の付加重合体は医薬製剤に用いるのに好適であることを見出した。

【0031】

それらは、特に、医薬製剤におけるコーティング剤、結合剤および／または被膜形成剤として好適である。それらは、特に、経口医薬製剤において有効成分の放出のためのマトリックスとして好適である。

【0032】

本発明の重合体は多数の医薬製剤に使用できる。

【0033】

例えば、コーティングされた製剤としては、フィルムコーティング錠剤、フィ

ルムコーティングマイクロ錠剤(microtablet)、糖衣錠、コーティング香錠、カプセル剤、結晶、顆粒剤または植込錠が挙げられる。

【0034】

結合剤含有製剤には、例えば、錠剤、マイクロ錠剤、コア、顆粒剤または植込錠がある。

【0035】

さらに、本発明の重合体は、皮膚または粘膜に塗布して被膜を形成させる溶液およびスプレーの製剤に使用できる。大きな伸張性および接着性の結果として、被膜は長期間皮膚または粘膜に接着する。従って、塗布頻度を減らすことができ、また装着の快適さが増す。その例としては、創傷用スプレー式包帯、消毒用スプレー、静真菌剤(mycostatics)を含む溶液、抗生物質を含む口用スプレーまたは溶液などがある。柔軟性のために、経皮治療系のための使用も有利である。

【0036】

本発明に従って用いられる重合体は親油性表面を迅速に湿らせ、優れた保護コロイド性を有する。懸濁液およびエマルジョンに混合すると、それらはそれ自身を分散相の粒子に付着し、それを安定化する。従って、それらは分散系において湿潤助剤および安定剤として使用できる。

【0037】

それらは水に難溶性の薬物と相互作用することにより、該物質の溶解度および溶解速度を向上させ、その結果、薬物の吸収性およびバイオアベイラビリティを向上させる。この有利な作用は、例えば、有効成分が錠剤、顆粒剤、懸濁液などのような溶解形態にない製剤で明らかである。

【0038】

本発明に従って用いられる重合体は、適当であれば、有効成分とともにその他の助剤と組み合わせて加工して重合体／有効成分融解生成物とすることができ、それらを押し出すか、またはカレンダー成形することにより薬物とするか、あるいは押し出し後に粉碎して顆粒または散剤とし、その時点で薬剤形とするよう加工する、例えば打錠して錠剤とする。ここで、本発明の重合体は前記ですでに列記した特性を製剤にもたらす。

【0039】

種々の医薬製剤において、本発明の重合体は優れた様式で以下の機能を満たす

：
分散助剤、懸濁助剤、湿潤剤、難溶性薬物のための可溶化剤、乳化剤、結晶化阻害剤、凝結防止助剤、保護コロイド、粘膜との接触を延長し、かつ、強化するための生物接着剤、拡散助剤、粘度調節剤、薬物を含む固体溶液を調製するための助剤、放出の遅い製剤において有効成分の放出を調整するための助剤。

【0040】

また、水に不溶性であるか、または水にわずかにしか溶解しないが分散性である本発明の重合体は、遅延放出重合体として、また有効成分絆創膏のための接着剤として使用できる。

【0041】

座剤およびペッサリーを製造するために使用する場合には、重合体は一方で製剤の柔軟性を確実にし、他方で有効成分の崩壊および溶解を促進し、またそれらは吸収を高める有効成分を含有する被膜で粘膜をコーティングする。

【0042】

錠剤は用いる助剤および有効成分、保存時間ならびに温度および湿度などの保存条件次第で種々の程度に膨潤する。柔軟性のないフィルムコーティングにはコアの膨潤の際にひびが入る。このため被膜形成剤の弾性は重要なパラメーターである。

【0043】

重合体は、純粋な形態でまたは従来の助剤とともに、有効成分含有コアに適用できる。従来の助剤の例としては、色をつけるための着色色素、被覆率を高めるための二酸化チタンなどの白色色素、非粘着剤としてのタルクおよび二酸化ケイ素、可塑剤としてのポリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリアセチン、クエン酸トリエチル、および湿潤挙動を改善するためのラウリル硫酸ナトリウム、ポリソルベート80、プルロニック(Pluronic)およびクレモフォア(Cremophores)などの種々の界面活性物質がある。なお、例として示された物質に限定されるものではない。

【0044】

胃液に可溶性である、フィルムコーティングに好適なすべての公知の添加剤を使用できる。

【0045】

使用できるコーティング方法としては、流動層または水平ドラムコーターでのコーティング、浸漬コーティング法およびパンコーティング法などの従来の方法がある。本発明の重合体は、錠剤での使用に加え、顆粒剤、植込剤、結晶またはカプセル剤などのその他の医薬製剤のコーティングにも使用できる。新規コーティング剤は、従来の方法で、5~200 μ m、好ましくは10~100 μ mの厚さで適用される。

【0046】

結合剤として用いる場合には、湿潤結合剤および乾燥結合剤は加工法によって区別される。後者は、特に、直接打錠、ならびに乾式造粒および圧縮に用いられる。ここで、結合剤を有効成分および所望によりさらなる助剤と混合し、次いで直接打錠、または造粒および圧縮する。

【0047】

これに対し、湿式造粒では、有効成分/助剤混合物を、水または有機溶媒に結合剤を溶かした溶液で湿らせ、湿った固まりを篩に通し、次いで乾燥させる。また、加湿および乾燥は、例えば流動層造粒などでは同時に起こり得る。

【0048】

最適な加工のためには、結合剤は溶液中で低粘度を有するべきである。なぜなら、粘性溶液は不均一な顆粒をもたらすからである。

【0049】

結合剤は、均一で、硬い、耐磨耗性の顆粒または錠剤をもたらすべきである。錠剤の場合には特に、多くの有効成分は圧縮するのが困難であり、従って機械的安定性が不十分な錠剤となるので、破壊強度が特に重要である。

【0050】

さらに、医薬製剤の崩壊および有効成分の放出速度は、結合剤によって著しく悪影響を受けるべきではない。

【0051】

最も一般的な結合剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル／ビニルピロリドン共重合体、ゼラチン、デンプンのり、マルトデキストリン、ヒドロキシル化またはカルボキシル化セルロース誘導体（ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウムなど）、および天然ゴム種（例えばアラビアゴム、ペクチンまたはアルギン酸塩など）がある。

【0052】

これらの結合剤の多くは溶液中で高粘度を有し、加工が困難である。高粘度の結果として、造粒される粉末粒子は不十分かつ不均一にしか湿っておらず、その結果かなり低い顆粒強度および不都合な粒径分布となる。

【0053】

さらに、多くの結合剤は吸湿性であり、水を吸収して膨潤する。このことは顆粒および錠剤の特性を大幅に変更し得る。

【0054】

今般、驚くべきことに、本発明の重合体は、結合剤として優れた作用を有し、さらに製剤の総量の0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%の濃度範囲では無視できるほどしか崩壊に影響を及ぼさないということがわかった。さらに、良好な湿潤挙動のために、難溶性の有効成分の放出を改善できる。

【0055】

重合体を結合剤として用いる場合には、得られる顆粒および錠剤は極めて機械的に安定であり、また長期保存期間にわたって安定でもある。

【0056】

本発明のさらなる目的は、特にヘアケアおよびスキンケアの改善を可能にする新種の製剤を提供することである。

【0057】

また、特に興味深いことは、被膜形成性が改善された製剤の提供であった。これは、医薬製剤、および特に紫外線保護剤および装飾化粧品などの化粧品製剤の双方にとって興味深いものであった。ここでは、第1に、厳しい制約なしに処方

できる貯蔵安定性製剤を得ることが意図され、第2に、医薬および／または化粧品成分の作用を高めることが望まれた。

【0058】

特に、ヘアケア組成物の性能特性を改善しようとするものであった。

【0059】

本発明者らは、これらの目的は、ポリアルキレンオキシド含有シリコーンの存在下でエチレン性不飽和モノマーのモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる少なくとも1種の重合体と、さらなる重合体とを含んでなる製剤によって達成されることを見出した。

【0060】

本発明はこれらの重合体とさらなる重合体とを含む製剤であって、さらなる重合体が、

ポリビニルピロリドン；

ポリビニルカプロラクタム；

ポリウレタン；

アクリル酸、メタクリル酸メチル、オクチルアクリルアミド、メタクリル酸ブチルアミノエチルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルの共重合体；

アクリル酸t-ブチル、アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体；

アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体；

N-t-ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチルおよびアクリル酸の共重合体；

酢酸ビニルおよびクロトン酸および／または（ビニル）ネオデカノエートの共重合体；

酢酸ビニルおよび／またはプロピオン酸ビニルおよびN-ビニルピロリドンの共重合体

からなる群から選択される、製剤を提供する。

【0061】

驚くべきことに、本発明者らは、重合体を、これらのさらなる重合体と組み合わせ含んでなる製剤が予期しない特性を有するということを見出した。本発明の製剤は、特にそれらのスキンケアおよびヘアケア特性に関して、先行技術の製

剤よりも優れている。さらに、それらは極めて良好な被膜形成性およびセット特性を有している。

【0062】

アクリル酸 ϵ -ブチル、アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体 (INCI名: アクリレート共重合体) は、例えば、市販の製品ルビマー (Luvimer) (商標) 100P、ルビマー (商標) 36D、ルビマー (商標) 30E (BASF) として入手できる。

【0063】

アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体 (INCI名: アクリレート共重合体) は、例えば、市販の製品ルビフレックス (LuviFlex) (商標) ソフト (BASF) として入手できる。

【0064】

N- ϵ -ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチルおよびアクリル酸の共重合体 (INCI名: アクリレート/アクリルアミド共重合体) は、例えば、市販の製品ウルトラホールドストロング (Ultrahold Strong) (商標)、ウルトラホールド8 (商標) (BASF) として入手できる。

【0065】

ポリビニルピロリドン (INCI名: PVP) は、例えば、ルビスコール (Luviskol) K (商標)、ルビスコールK30 (商標) (BASF) およびPVP K (ISP) の商品名で入手できる。

【0066】

ポリビニルカプロラクタム (INCI: ポリビニルカプロラクタム) は、例えば、ルビスコールプラス (Luviskol Plus) (商標) (BASF) の商品名で入手できる。

【0067】

酢酸ビニルとクロトン酸の共重合体 (INCI名: VA/クロトネート/共重合体) は、例えば、ルビセット (Luviset) CA 66 (商標) (BASF)、レシン (Resyn) (商標) 28-1310 (National Starch) およびアリストフレックス (Aristoflex) (商標) AC (Celanese) の商品名で入手できる。

【0068】

酢酸ビニル、クロトン酸および (ビニル) ネオデカノエートの共重合体 (INCI

：VA／クロトネート／ネオデカノエート共重合体）は、例えば、レシン（商標）28-2930(National Starch)およびルビセット（商標）CAN(BASF)の商品名で入手できる。

【0069】

酢酸ビニルおよびN-ビニルピロリドンの共重合体（INCI：PVP／VA）は、例えば、ルビスコール(Luviskol)VA（商標）(BASF)およびPVP/VA (ISP) の商品名で入手できる。

【0070】

ポリウレタン（INCI：ポリウレタン-1）は、例えば、ルビセット（商標）PURの商品名で入手できる。

【0071】

アクリル酸、メタクリル酸メチル、オクチルアクリルアミド、メタクリル酸ブチルアミノエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの共重合体（INCI：オクチルアクリルアミド／アクリレート／メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体）は、例えば、アンホマー(Amphomer)（商標）28-4910およびアンホマー（商標）LV-71(National Starch)の商品名で知られている。

【0072】

その他の重合体として特に好ましいものには酢酸ビニルを含む共重合体がある。

【0073】

本発明はさらに、化粧品製剤および／または医薬製剤におけるこれらの製剤の使用に関する。

【0074】

本発明は、重合体および少なくとも1種の紫外線保護フィルターを含んでなる製剤、ならびに化粧品製剤および／または医薬製剤におけるその使用をさらに提供する。

【0075】

化粧品製剤および医薬製剤に用いられる紫外線保護フィルターは、ヒト皮膚に対する太陽光線の有害な作用を防ぐか、またはその有害な作用の程度を軽減する

という役目を果たす。しかしながら、さらに、これらの紫外線保護フィルターは、それらの成分を紫外線による分解または劣化から保護するのにも役立つ。毛髪化粧品製剤では、紫外線によるケラチン線維の損傷を防ぐことを目的とする。

【0076】

地表に到達する太陽光線は、可視光領域に隣接する、ある割合のUVB(280~320nm)およびUVA(u320nm)を含む。ヒト皮膚に対する作用は、特にUVBの場合には日焼けから明らかである。

【0077】

太陽光線の紅斑活性の最大は、308nm付近の比較的狭い領域にある。

【0078】

UVBから保護するための化合物は多数知られており、これらには特に、3-ベンジリデンカンファー誘導体、4-アミノ安息香酸誘導体、桂皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、および2-フェニルベンズイミダゾール誘導体がある。

【0079】

約320nmから約400nmの間の領域、UVA領域については、その領域の光線は光感受性の皮膚の場合には応答を誘発し得るので、フィルター物質を用意することも重要である。UVAは、結合組織の弾性および膠原線維の損傷をもたらし、これが皮膚の早期老化につながることで、およびそれが多数の光毒性および光アレルギー性応答の原因と考えられていることが知られている。UVBの有害な作用はUVAによって増大され得る。

【0080】

先行技術において紫外線保護フィルターを含む多数の製剤が知られているが、以下の特性：製剤の安定性、紫外線保護フィルターの安定性、紫外線保護フィルターの可能な限り最低の濃度と相まった可能な限り最大の光保護因子の獲得、に関して改善された製剤が必要とされている。先行技術の製剤は、特に皮膚および毛髪への紫外線保護フィルターの接着性が不十分である。

【0081】

このことは、皮膚および毛髪の持続的な保護が確保できないということを意味

する。従って、1つの目的は、かかる欠点を持たない製剤を提供することである。さらに、製剤を問題なく従来の処方に組み入れることを可能にすべきである。

【0082】

これらの目的は、

(a) エチレン性不飽和モノマー、および

(b) ポリアルキレンオキシド含有シリコーン誘導体

のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる重合体と、

紫外線保護フィルターと、

を含む製剤によって達成される。

【0083】

使用できる紫外線保護フィルターには油溶性有機UVAフィルターおよび／もしくはUVBフィルターならびに／または水溶性有機UVAフィルターおよび／もしくはUVBフィルターがある。紫外線保護フィルターの総量は、通常、製剤の総量に基づいて、0.1重量%～30重量%、好ましくは0.5重量%～15重量%、特に1～10重量%である。

【0084】

製剤が紫外線全範囲から皮膚を保護するように紫外線保護フィルターを選択することが有利である。

【0085】

この例としては以下のものがある：

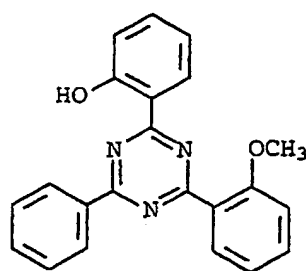
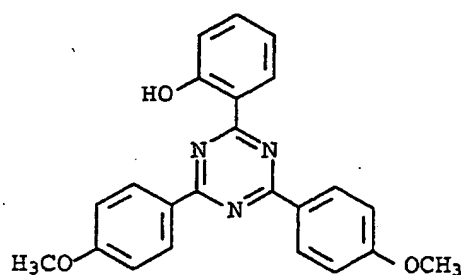
番号	物質	CAS番号 (=酸)
1	4-アミノ安息香酸	150-13-0
2	3-(4'-トリメチルアンモニウム)ベンジリデンボルナン-2-オンメチルスルフェート	52793-97-2
3	3,3,5-トリメチルシクロヘキシルサリチレート (ホモサレート)	118-56-9
4	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (オキシベンゾン)	131-57-7
5	2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸およびそのカリウム、ナトリウムおよびトリエタノールアミン塩	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-フェニレンジメチン)ビス(7,7-ジメチル-2-オキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-メタンスルホン酸)およびその塩	90457-82-2
7	ポリエトキシエチル4-ビス(ポリエトキシ)アミノベンゾエート	113010-52-9
8	2-エチルヘキシル4-ジメチルアミノベンゾエート	21245-02-3
9	2-エチルヘキシルサリチレート	118-60-5
10	4-イソアミル4-メトキシシンナメート	71617-10-2
11	2-エチルヘキシル4-メトキシシンナメート	5466-77-3
12	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸 (スリソベンゾン) およびナトリウム塩	4065-45-6
13	3-(4'-スルホ)ベンジリデンボルナン-2-オンおよび塩	58030-58-6
14	3-ベンジリデンボルナン-2-オン	16087-24-8
15	1-(4'-イソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン-1,3-ジオン	63260-25-9
16	4-イソプロピルベンジルサリチレート	94134-93-7
17	2,4,6-トリアニリノ(o-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン	88122-99-0
18	3-イミダゾール-4-イルアクリル酸およびそのエチルエステル	104-98-3
19	メンチルo-アミノベンゾエートまたは5-メチル-2-(1-メチルエチル)-2-アミノベンゾエート	134-09-8
20	グリセリルp-アミノベンゾエートまたは1-グリセリル4-アミノベンゾエート	136-44-7
21	2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (ジオキシベンゾン)	131-53-3
22	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4-メチルベンゾフェノン (メキセノン)	1641-17-4
23	トリエタノールアミンサリチレート	2174-16-5

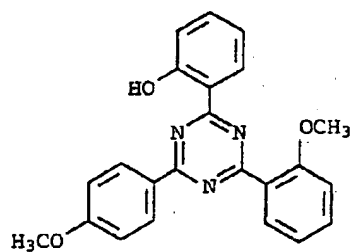
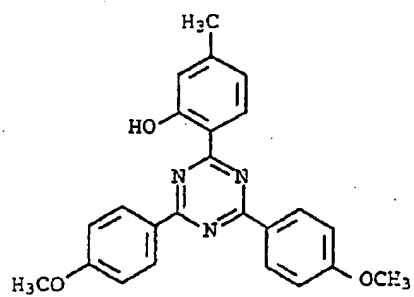
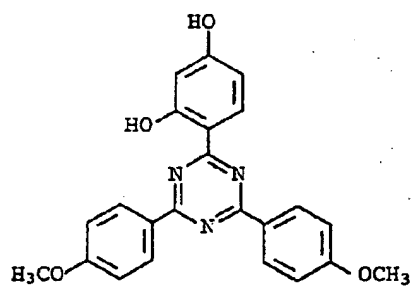
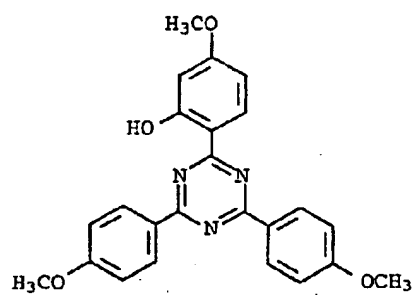
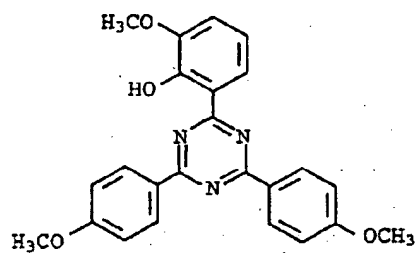
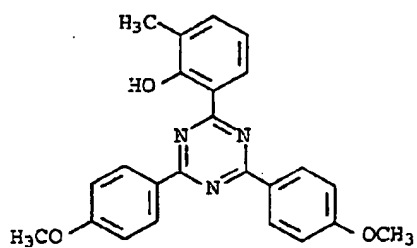
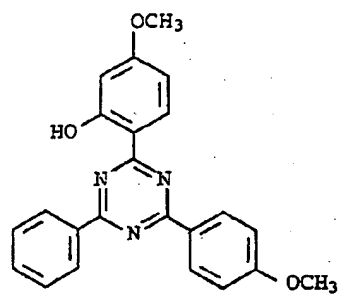
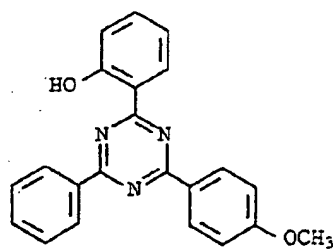
24	ジメトキシフェニルグリオキサール酸または 3,4-ジメトキシフェニルグリオキサール酸ナ トリウム	4732-70-1
25	3-(4'-スルホ)ベンジリデンポルナン-2-オ ンおよびその塩	56039-58-8
26	2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノ ン	131-55-5
27	2,2'-メチレンビス[6(2H-ベンゾトリアゾ ール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルプ チル)フェノール]	103597-45-1
28	2,2'-(1,4-フェニレン)ビス-1H-ベンズイ ミダゾール-4,6-ジスルホン酸、Na塩	180898-37-7
29	2,4-ビス[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2- ヒドロキシ]フェニル-6-(4-メトキシフェ ニル)-(1,3,5)トリアジン	187393-00-6
30	3-(4-メチルベンジリデン)カンファー	36861-47-9
31	ポリエトキシエチル4-ビス(ポリエトキシ) パラアミノベンゾエート	113010-52-9
32	2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン	131-56-6
33	2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベン ゾフェノン-5,5'-ニスルホン酸二ナトリウ ム	3121-60-6

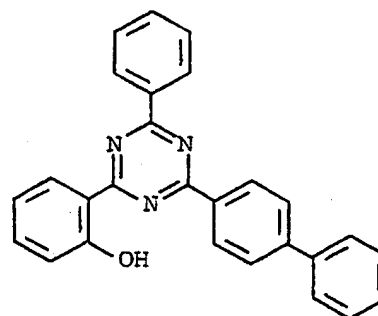
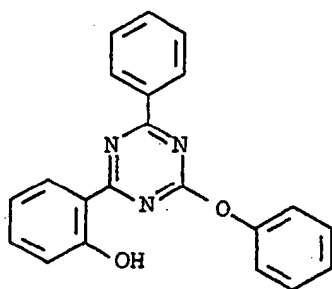
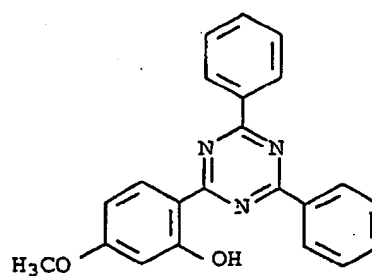
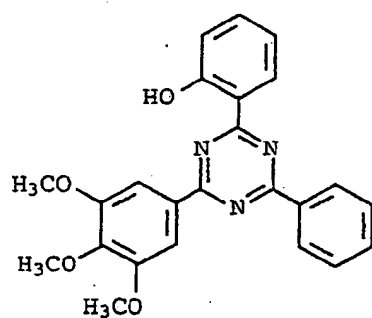
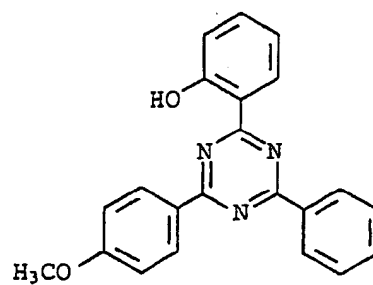
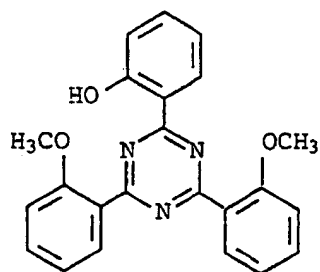
【0086】

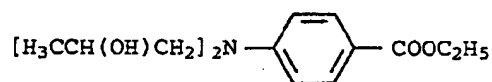
その他の組み合わせ可能な紫外線保護剤としては特に、以下の化合物がある：

【化19】









上記の、本発明の付加重合体と組み合わせて使用できる紫外線保護フィルターの一覧は、当然限定を意図するものではない。

本発明は化粧品および／または医薬製剤におけるこれらの製剤の使用をさらに提供する。

【0089】

重合体

好適な重合可能なモノマー(a)はエチレン性不飽和モノマーである。これに関して、個々のモノマー単独、または2種以上のモノマーの組合せのいずれかで使用できる。

【0090】

フリーラジカルによって開始される反応で重合できるモノマーが好ましい。エチレン性不飽和とは、モノマーがモノ、ジ、トリまたはテトラ置換され得る少なくとも1個の重合可能な炭素-炭素二重結合を有することを意味する。

【0091】

エチレン性不飽和モノマー(a)は以下の式で記載できる：



式中、

Xは、基-OH、-OM、-OR⁸、NH₂、-NHR⁸、N(R⁸)₂からなる群から選択され；

Mは、Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Zn⁺⁺、NH₄⁺、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよびテトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される陽イオンであり；

基R⁸は、同一であっても異なってもよく、-H、C₁-C₄₀の直鎖または分枝鎖アルキル基、N,N-ジメチルアミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ヒドロキシプロピル、メトキシプロピルまたはエトキシプロピルからなる群から選択され得る。}。

【0092】

R⁷およびR⁸は、互いに独立に、-H、C₁-C₈の直鎖または分枝鎖アルキル鎖、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシおよび2-エトキシエチルからなる群から選択される。

【0093】

好適なモノマー(a)の代表的であるが限定するものではない例としては、例えば、アクリル酸およびその塩、エステルおよびアミドがある。その塩は、いずれかの所望の非毒性金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム対イオンから誘導

できる。

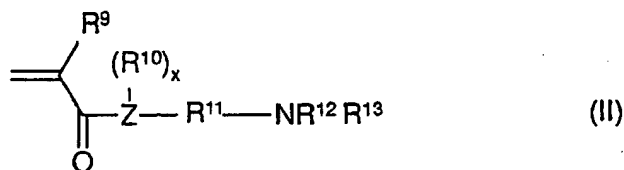
【0094】

エステルは、 C_1-C_{40} 直鎖アルコール、 C_3-C_{40} 分枝鎖アルコールもしくは C_3-C_{40} 炭素環式アルコールから、2~約8個のヒドロキシル基を有する多官能性アルコール（エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセロールおよび1,2,6-ヘキサントリオールなど）から、アミノアルコールから、またはアルコールエーテル（メトキシエタノールおよびエトキシエタノール、またはポリエチレングリコールなど）から誘導できる。

【0095】

また、 N,N -ジアルキルアミノアルキルアクリレートおよびメタクリレート、ならびに式(II)：

【化20】



式中、 R^9 は、H、1~8個の炭素原子を有するアルキルであり、

R^{10} は、H、メチルであり、

R^{11} は、アルキルで置換されていてもよい1~24個の炭素原子を有するアルキレンであり、

R^{12} 、 R^{13} は、 C_1-C_{40} アルキル基であり、

Zは、xが1の場合には窒素であり、xが0の場合には酸素である。

で示される N -ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドおよびメタクリルアミドも好適である。

【0096】

アミドは、非置換でもよく、 N -アルキル-または N -アルキルアミノ-置換されていてもよく、または N,N -ジアルキル置換または N,N -ジアルキルアミノ二置換されていてもよい。ここで、アルキルまたはアルキルアミノ基は、 C_1-C_{40} 直鎖単位

、 C_3-C_4 分枝鎖単位または C_3-C_4 炭素環式単位に由来する。さらに、アルキルアミノ基は四級化していてもよい。

【0097】

式IIの好ましいモノマーには、N,N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートがある。

【0098】

使用できるさらなるモノマー(a)には、置換アクリル酸、ならびにその塩、エステルおよびアミドがある。ここで、炭素原子上の置換基はアクリル酸の2位または3位にあり、かつ、互いに独立に C_1-C_4 アルキル、 $-CN$ 、 $COOH$ からなる群から選択され、メタクリル酸、エタクリル酸および3-シアノアクリル酸が特に好ましい。これらの置換アクリル酸のかかる塩、エステルおよびアミドは、アクリル酸の塩、エステルおよびアミドについて前記したように選択できる。

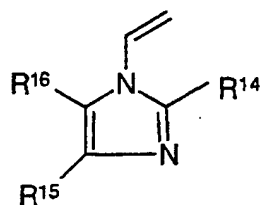
【0099】

その他の好適なモノマー(a)には、 C_1-C_4 直鎖カルボン酸、 C_3-C_4 分枝鎖カルボン酸または C_3-C_4 炭素環式カルボン酸のビニルおよびアリルエステル（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ネオウンデカン酸ビニルもしくは α -ブチル安息香酸ビニル）；ハロゲン化ビニルまたはハロゲン化アリル、好ましくは塩化ビニルおよび塩化アリル、ビニルエーテル、好ましくはメチル、エチル、ブチルもしくはドデシルビニルエーテル、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン；ビニルラクタム、好ましくは、ビニルピロリドンおよびビニルカプロラクタム、ビニルもしくはアリル置換複素環式化合物、好ましくは、ビニルピリジン、ビニルオキサゾリンおよびアリルピリジンがある。

【0100】

式III{式中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は互いに独立に、水素、 C_1-C_4 -アルキルまたはフェニルである}：

【化21】



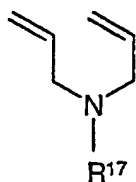
(III)

で示されるN-ビニルイミダゾールも好適である。

【0101】

さらに好適なモノマー(a)には、式(IV)：

【化22】



(IV)

{式中、 R^{17} は C_1-C_{24} アルキルである。}

で示されるジアリルアミンがある。

【0102】

さらに好適なモノマー(a)には、塩化ビニリデン；および少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素、好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン、 α -ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ビニルトルエン、およびこれらのモノマーの混合物がある。

【0103】

特に好適なモノマー(a)には、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、エタクリル酸メ

チル、エタクリル酸エチル、エタクリル酸*n*-ブチル、エタクリル酸イソブチル、エタクリル酸*t*-ブチル、エタクリル酸2-エチルヘキシル、エタクリル酸デシル、アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、エタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、エタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、エタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、一アクリル酸グリセリル、一メタクリル酸グリセリル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコール、不飽和スルホン酸(例えばアクリルアミドプロパンスルホン酸など)；

アクリルアミド、メタクリルアミド、エタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N*-ブチルアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*-オクチルアクリルアミド、*N*-*t*-オクチルアクリルアミド、*N*-オクタデシルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、*N*-ドデシルメタクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、*N,N*-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノヘキシル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノオクチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノドデシル(メタ)アクリレート、*N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、*N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、*N*-[3-(ジメチルアミノ)ブチル]メタクリルアミド、*N*-[8-(ジメチルアミノ)オクチル]メタクリルアミド、*N*-[12-(ジメチルアミノ)ドデシル]メタクリルアミド、*N*-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、*N*-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]アクリルアミド；

マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸およびそのモノエステル、クロトン酸、イタコン酸、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、ビニルエーテル(例えば、

メチル、エチル、ブチルもしくはドデシルビニルエーテル)、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン;メチルビニルケトン、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルフラン、スチレン、スチレンスルホン酸、アリルアルコールおよびこれらの混合物がある。

【0104】

これらのうち特に好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸およびそのモノエステル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*-オクチルアクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール、不飽和スルホン酸(例えば、アクリルアミドプロパンスルホン酸など)、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルエーテル(例えば、メチル、エチル、ブチルもしくはドデシルビニルエーテル)、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセトアミド、ビニルアミン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、*N,N*-ジメチルアミノメチルメタクリレートおよび*N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド;

塩化3-メチル-1-ビニルイミダゾリウム、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメチルスルフェート、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、塩化メチル、硫酸メチルまたは硫酸ジエチルで四級化した*N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、が特に好ましい。

【0105】

特に非常に好ましい実施形態では、用いられるモノマー(a)は、アクリル酸*t*-ブチル(=a1)およびメタクリル酸(=a2)である。

【0106】

塩基性窒素原子を含むモノマーは、ここで以下のように四級化できる:

アミンを四級化するためには、アルキル基に1~24個の炭素原子を有するハロ

ゲン化アルキル、例えば塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、塩化プロピル、塩化ヘキシル、塩化ドデシル、塩化ラウリルおよびハロゲン化ベンジル、特に塩化ベンジルおよび臭化ベンジルが好適である。さらに、好適な四級化剤としては硫酸ジアルキル、特に硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルがある。塩基性アミンの四級化は、酸の存在下で、酸化アルキレン（酸化エチレンまたは酸化プロピレンなど）を用いても実施できる。好ましい四級化剤としては塩化メチル、硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルがある。

【0107】

好ましい実施形態では、用いられるモノマー(a)は、(メタ)アクリレートである。

【0108】

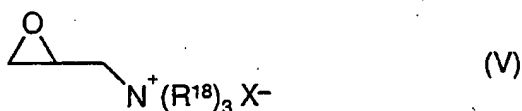
四級化は重合前または重合後に実施できる。

【0109】

さらに、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和酸と式(V)の四級化エピクロロヒドリンとの反応生成物を使用できる ($R^{18} = C_1 \sim C_4$ 、アルキル)

:

【化23】



【0110】

これらの例としては以下のものがある：

塩化(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムおよび塩化(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウム。

【0111】

塩基性モノマーはまた、それらを、例えば、硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化

水素酸、リン酸もしくは硝酸などの無機酸で、または例えば、ギ酸、酢酸、乳酸もしくはクエン酸などの有機酸で中和することで陽イオン化することもできる。

【0112】

前記のモノマーに加え、モノマー(a)として、例えば、1種以上のラジカル重合可能な基を含むシリコン含有マクロモノマー、または例えば、EP 408 311に記載されるようなアルキルオキサゾリンマクロモノマーなどのマクロモノマーも使用できる。

【0113】

さらに、例えば、EP 558423に記載されるようなフッ素含有モノマー、または架橋作用を有するか、もしくは分子量を調節する化合物も、組み合わせてまたは単独で使用できる。

【0114】

使用できる調節剤には、当業者に公知の従来の化合物、例えば、硫黄化合物（例えば、メルカプトエタノール、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸またはドデシルメルカブタン）、およびトリプロモクロロメタン、または得られる付加重合体の分子量に対して調節作用を有するその他の化合物などがある。適当であれば、チオール含有シリコン化合物も使用できる。シリコンを含まない調節剤を用いることが好ましい。

【0115】

使用できる架橋モノマーには、少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のようなエチレン性不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル、少なくとも二価アルコールのエーテル、例えば、ビニルエーテルまたはアリルエーテルなどがある。直鎖状もしくは分枝状の鎖式もしくは脂環式炭化水素または芳香族炭化水素であって、少なくとも2個の二重結合を有するもの（脂肪族炭化水素の場合には共役してはいらない）も好適である。アクリル酸およびメタクリル酸と、少なくとも二官能性のアミン（例えば1,2-ジアミノエタンおよび1,3-ジアミノプロパンなど）のN-アリルアミンとのアミドも好適である。トリアリルアミンまたは対応するアンモニウム塩、N-ビニル化合物または尿素誘導体、少なくとも二官能性のアミド、シア

ヌレートまたはウレタンも好適である。その他の好適な架橋剤にはジビニルジオキサン、テトラアシルシランまたはテトラビニルシランがある。

【0116】

特に好ましい架橋剤には、例えば、メチレンビスアクリルアミド、トリアリルアミンおよびトリアリルアンモニウム塩、ジビニルイミダゾール、N,N-ジビニルエチレン尿素、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸の反応性生物、ポリアルキレンオキシドまたは酸化エチレンおよび／もしくは酸化プロピレンおよび／もしくはエピクロロヒドリンと反応している多価アルコールのメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルがある。

【0117】

本発明のモノマー(a)は、イオン化できる基を含む場合には、例えば、水への溶解度または分散性を所望のレベルに調整するために、重合前または重合後に酸または塩基を用いて部分的にまたは完全に中和することができる。

【0118】

使用できる、酸性基を含むモノマーの中和剤には、例えば、無機塩基、例えば炭酸ナトリウム、アルカリ金属水酸化物およびアンモニアなど、有機塩基、例えばアミノアルコール、詳しくは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ[(2-ヒドロキシ)-1-プロピル]アミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、およびジアミン（例えばリシンなど）など、がある。

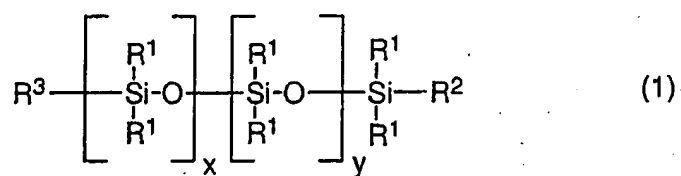
【0119】

使用できる、陽イオン化可能な基を含むモノマーの中和剤には、例えば、無機酸、例えば塩酸、硫酸またはリン酸など、および有機酸、例えばカルボン酸、乳酸、クエン酸他など、がある。

【0120】

特に好適なポリアルキレンオキシド含有シリコーン誘導体(b)は、以下の構造要素：

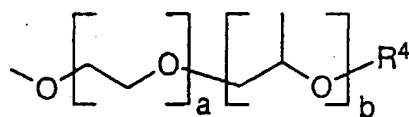
【化24】



式中、

R^2 は、 CH_3 または

【化25】

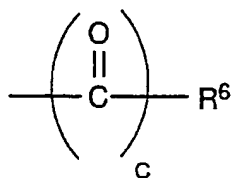
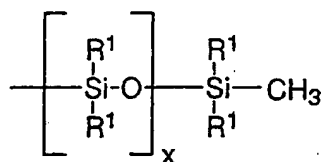


であり、

R^3 は、 CH_3 または R^2 であり、

R^4 は、 H 、 CH_3 、

【化26】



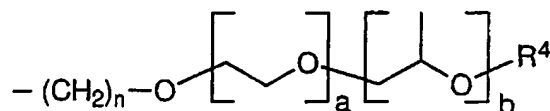
であり、

R^6 は、1~40個の炭素原子を有する有機基であって、アミノ基、カルボン酸基

またはスルホネート基を含むことができ、または、 $C=O$ の場合には無機酸の陰イオンでもあり、

基 R^1 は、同一であっても異なってもよく、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の基に由来するか、3~20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素であるか、芳香族性のものであるか、または R^5 と同一のものであり（ここで、 R^5 は

【化27】



で示される。）、

ただし、基 R^1 、 R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つは、上記の定義にしたがうポリアルキレンオキシド含有基であり、

n は、1~6の整数であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が300~30,000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きく、

c は、0または1である。}

を含むものである。

【0121】

好ましい基 R^2 および R^3 は、 $a+b$ の和が5~30の間であるものである。

【0122】

基 R^1 は、好ましくは、以下の群：メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルおよびオクタデシル、脂環式基、詳しくはシクロヘキシル、芳香族基、詳しくはフェニルまたはナフチル、芳香族-脂肪族混合基（ベンジルまたはフェニルエチル、およびトリルおよびキシリルなど）ならびに R^5 から選択される。

【0123】

特に好適な基 R^4 は、 $R^4 = (CO)_c - R^6$ である場合において、 R^6 が1~40個の炭素原子を有し、かつ NH_2 、 $COOH$ および SO_3H などのさらなる無機基を有していてもよい任意のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である基である。

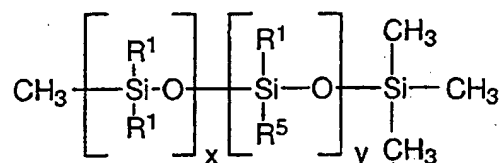
【0124】

好ましい無機基 R^6 は、 $c=0$ の場合には、リン酸基または硫酸基である。

【0125】

本発明の特に好ましい実施形態では、以下の式の化合物をポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体(b)として用いる：

【化28】

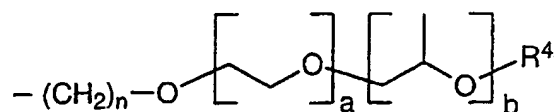


式中、

R^1 は、 $-CH_3$ であり、

R^5 は、

【化29】



であり、

R^4 は、 $-H$ 、 $-COCH_3$ 、 $C_1 - C_4$ のアルキルであり、

n は、1~6、特に2~4であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きい。}。

【0126】

かかる特に好ましいシリコン誘導体は、CAS No. 872 44-72-2で知られている。市販の製品は、ベルシル(Belsil) DMC 6031 (商標) (Wacker)、ダブコ(Dabc o) DC 193、ダブコDC 5357、ダウコーニング(Dow Corning)198 (商標)、ダウコーニング5039 (商標) およびシルウェット(Silwet)7600 (商標) (Witco)の名称で入手できる。

【0127】

かかる特に好ましいシリコン誘導体は、CAS No. 71965-38-3で知られている。入手できる市販の製品にはアビル(Abil) B 8842、アビル B 8843、シルウェット L 7607(Witco)の名称のものがある。

【0128】

商品名ベルシル DMC 6032 (商標) (Wacker)およびダウコーニング 190 (商標) (Dow Chemicals)で入手できるシリコン誘導体も特に好ましい。

【0129】

本発明のポリシロキサン含有ポリマーのモノマー(a)は、50~99.9重量%、好ましくは70~99重量%、特に好ましくは85~98重量%を構成し得る。エチレン性不飽和モノマー(a)を2種のモノマー(a1およびa2)の組合せとして用いる場合には、49.5~99重量%の(a1)および0.5~40重量%の(a2)を用いることが有利であることがわかった。

【0130】

通常、本発明の付加重合体にはシリコン誘導体(b)が0.1~50重量%、好ましくは0.5~20重量%、特に好ましくは2~15重量%の量で存在する。

【0131】

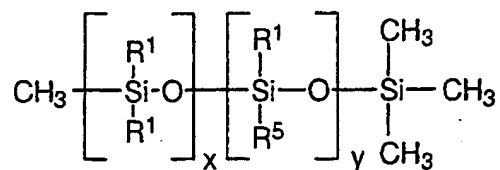
特に好ましい実施形態では、

(a1) 49.5~99重量%の(メタ) アクリレート、特にアクリル酸 α -ブチルと、

(a2) 0.5~40重量%の別の(メタ) アクリレート、特にメタクリル酸と、

(b) 0.5~20重量%の下記式：

【化30】

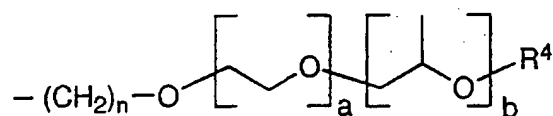


式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化31】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキルであり、

n は、1~6、特に2~4、好ましくは3であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きい。

で示されるポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体と

のモノマー混合物をラジカル重合することによって得られる重合体を使用される

。

【0132】

シリコン化合物(b)が重合の際に存在しないが、重合後に混合される場合には、通常、かなり軟質の粘着性の被膜が得られるが、これは皮膚および毛髪化粧品における本発明の使用に適さない。

【0133】

このことは、重合の際、付加重合体のシリコン化合物への可能な限りのグラ

フトが生じ、これが、良好な被膜特性、例えば粘着性がないこと、表面の滑らかさおよび硬度が高いこと、ならびに破壊強度の改善などに寄与するということを示すものである。しかしながら、本発明の重合体がこれらの有利な特性を達成し得るグラフト以外のメカニズムも考えられる。

【0134】

「重合可能な」とは、使用されるモノマーがいずれかの一般的な合成法を用いることにより重合できることを意味する。

【0135】

例えば、合成法は、使用できる方法を制限するものではないが、溶液重合、乳化重合、逆(inverse)乳化重合、懸濁重合、逆相懸濁重合または沈殿重合であり得る。溶液重合では、溶媒として、水、通常使用される有機溶媒または本発明のシリコン誘導体自体を使用できる。

【0136】

本発明の重合体のK値 (Fickentscher, Cellulosechemie, 13巻、58-64頁(1932))に従って、250℃にて0.5モルの塩化ナトリウム溶液中0.15%濃度の溶液として測定される)は30~50、好ましくは37~41である。

【0137】

特に好適な重合体は、水溶性もの、または、その水分散性が、水：エタノール=20:80 (容量%:容量%) の溶媒混合物に0.1g/lより多い量、好ましくは0.2g/lより多い量で溶解するほど十分に大きいものである。

【0138】

本発明の目的のためには、「水分散性の」重合体とは、水と接触した際に24時間以内に流体を形成し、固体粒子が光学装置を用いずに肉眼で検出できないものである。重合体が水分散性であるかどうかを調べるためには、厚さ100 μ mのフィルム状の100mgの付加重合体を100mlの水(20℃)に加えて市販の振盪台上で24時間振盪する。振盪後、固体粒子はもはや認識できないが、流体が濁っていれば、付加重合体は水分散性であり、濁っていなければ、水溶性とされる。

【0139】

モノマーの重合の際、適当であれば、他のポリマー、例えば、エチレン性不飽

和モノマーの単独重合体および共重合体、ならびにポリアミド、ポリウレタンまたはポリエステルも存在できる。ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステルは、例えば、カルボキシレートまたはスルホネート基で、イオンを含むように修飾されていることが好ましい。

【0140】

本発明の特に好ましい重合体は、例えば、商品名ルビフレックス（商標）シルク（Silk）（INCI名：PEG/PPG-25/25 ジメチコーン／アクリレート／セブチルアクリレート；BASF Aktiengesellschaft）で入手できる重合体である。

【0141】

本発明の製剤は、最終製品においては、水溶液またはアルコール性水溶液として、シャンプー、クリーム、泡、ローション、ムース、スプレー（ポンプスプレーまたはエアゾール）、ジェルまたはジェルスプレーの形態では、O/WおよびW/Oエマルジョンとして存在でき、従って、通常のさらなる助剤とともに配合される。

【0142】

さらなる通常の助剤としては、界面活性剤、油性物質、乳化剤、共乳化剤、過脂肪剤、真珠光沢ワックス、ボディニング剤(bodying agent)、増粘剤(thickener)、脂肪、ワックス、シリコーン化合物、ハイドロトロピック剤(hydrotropic agent)、保存料、香油、色素、安定剤、pH調節剤、化粧用ケア物質および活性成分、例えばAHA酸、フルーツ酸、セラミド、フィタントリオール、ビサボロール、パンテノール、コラーゲン、プロビタミンおよびビタミン（例えば、ビタミンA、EおよびC）、タンパク質およびタンパク質加水分解物（例えば、コムギ、アーモンドまたはエンドウマメタンパク質）、可溶化剤、錯化剤、リペレント剤(repellent)、漂白剤、着色剤、色味剤(tinting agent)、日焼け剤（例えば、ジヒドロキシアセトン）、微小顔料(micropigment）（例えば二酸化チタンまたは酸化亜鉛など）など、がある。さらに、重合体が存在してもよい。

【0143】

好適な陰イオン界面活性剤には、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルコハ

ク酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アルキルサルコシン酸塩、アシルタウリン酸塩、アシルイセチオン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホネン酸塩、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよびアンモニウムおよびトリエタノールアミン塩がある。アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテルリン酸塩およびアルキルエーテルカルボン酸塩は、分子中に1~10個の間の酸化エチレンまたは酸化プロピレン単位、好ましくは1~3個の酸化エチレン単位を有し得る。

【0144】

例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ラウリルサルコシン酸ナトリウム、オレイルコハク酸ナトリウム、ラウリルスルホコハク酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミンが好適である。

【0145】

好適な両性界面活性剤には、例えば、アルキルベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルグリシン塩、アルキルカルボキシグリシン塩、アルキルアンホ酢酸塩またはプロピオン酸塩、アルキルアンホ二酢酸塩または二プロピオン酸塩がある。

【0146】

例えば、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルベタイン、コカミドプロピルベタインまたはココアンホプロピオン酸ナトリウムも使用できる。

【0147】

非イオン界面活性剤として好適なものには、例えば、アルキル鎖に6~20個の炭素原子を有し、直鎖であっても分枝していてもよい脂肪族アルコールまたはアルキルフェノールと、酸化エチレンおよび／または酸化プロピレンとの反応生成物がある。酸化アルキレンの量は、アルコール1モル当たり約6~60molである。酸化アルキルアミン、モノまたはジアルキルアルカノールアミド、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸アミド、アルキルポリグリコ

シドまたはソルビタンエーテルエステルも好適である。

【0148】

さらに、組成物は、通常の陽イオン界面活性剤、例えば、第四級アンモニウム化合物、例えばセチルトリメチルアンモニウムクロリドなどを含んでいてもよい。

【0149】

本発明の組成物は、特にシャンプー製剤の形態では、通常、陰イオン界面活性剤を主界面活性剤として、両性界面活性剤および非イオン界面活性剤を補助界面活性剤として含む。

【0150】

通常、この組成物は、界面活性剤を2~50重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは8~30重量%含む。

【0151】

好適な油性物質には、例えば、6~18個、好ましくは8~10個の炭素原子を有する脂肪族アルコールベースのゲルベ(Guerbet)アルコール、直鎖 C_6-C_{12} 脂肪酸と直鎖 C_6-C_{12} 脂肪族アルコールとのエステル、分枝状 C_6-C_{13} カルボン酸と直鎖 C_6-C_{12} 脂肪族アルコールとのエステル、直鎖 C_6-C_{12} 脂肪酸と分枝状アルコール、特に2-エチルヘキサノールとのエステル、ヒドロキシカルボン酸と直鎖または分枝状 C_6-C_{12} 脂肪族アルコールとのエステル、特にリンゴ酸ジオクチル、直鎖および/または分枝脂肪酸と多価アルコール（例えば、プロピレングリコール、ダイマージオールまたはトリマートリオールなど）および/またはゲルベアルコールとのエステル、 C_6-C_{18} 脂肪酸ベースのトリグリセリド、 C_6-C_{18} 脂肪酸ベースの液体モノ/ジ/トリグリセリド混合物、 C_6-C_{12} 脂肪族アルコールおよび/またはゲルベアルコールと芳香族カルボン酸、特に安息香酸とのエステル、植物油、分枝第一級アルコール、置換シクロヘキサン、直鎖および分枝 C_6-C_{12} 脂肪族アルコールカーボネート、ゲルベカーボネート、安息香酸と直鎖および/または分枝 C_6-C_{12} アルコール（例えば、FinsoolvTM）とのエステル、アルキル基当たり6~22個の炭素原子を有する直鎖または分枝の、対称または非対称ジアルキルエーテル、エポキシジ化脂肪酸エステルのポリオールとの開環生成物、シリコン油および/ま

たは脂肪族もしくはナフテン系炭化水素がある。

【0152】

好適な油性物質には、例えば、ヒマワリ油、ココナッツ油、アボカド油、オリブ油またはラノリンなどの動物および植物油がある。

【0153】

好適な乳化剤には、例えば、少なくとも以下の群の1つに由来する非イオン性界面活性剤がある：

(1) 8~22個の炭素原子を有する直鎖脂肪族アルコールへの、12~22個の炭素原子を有する脂肪酸への、およびアルキル基中に8~15個の炭素原子を有するアルキルフェノールへの2~30molの酸化エチレンおよび／または0~5molの酸化プロピレンの付加生成物；

(2) グリセロールへの1~30molの酸化エチレンの付加生成物の $C_{12/18}$ 脂肪酸モノジエステル；

(3) 6~22個の炭素原子を有する飽和および不飽和脂肪酸のグリセロールモノジエステルおよびソルビタンモノジエステルならびにその酸化エチレン付加生成物；

(4) アルキル基中に8~22個の炭素原子を有するアルキルモノおよびオリゴグリコシドならびにそのエトキシシル化類似体；

(5) ヒマシ油および／または硬化ヒマシ油への15~60molの酸化エチレンの付加生成物；

(6) ポリオールエステル、特にポリグリセロールエステル、例えば、ポリリシノール酸ポリグリセロール、ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸ポリグリセロールまたはダイマー酸ポリグリセロールなど（2種以上のこれらの種類の物質の化合物の混合物も好適である）；

(7) ヒマシ油および／または硬化ヒマシ油への2~15molの酸化エチレンの付加生成物；

(8) 直鎖、分枝、不飽和または飽和 $C_{6/12}$ 脂肪酸、リシノール酸、および12-ヒドロキシステアリン酸およびグリセロール、ポリグリセロール、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、糖アルコール（例えば、ソルビトール）、ア

ルキルグルコシド（例えば、メチルグルコシド、ブチルグルコシド、ラウリルグルコシド）、およびポリグルコシド（例えば、セルロース）ベースの部分エステル；

(9) モノ、ジ、トリアルキルホスフェート、およびモノ、ジ、および／またはトリPEGアルキルホスフェートおよびその塩；

(10) 羊毛脂アルコール；

(11) ポリシロキサンポリアルキルポリエーテル共重合体および対応する誘導体；

(12) ドイツ特許第1165574号のペンタエリトリトール、脂肪酸、クエン酸および脂肪族アルコールの混合エステルおよび／または6~22個の炭素原子を有する脂肪酸、メチルグリコースおよびポリオール、好ましくはグリセロールまたはポリグリセロールの混合エステル、ならびに

(13) ポリアルキレングリコール。

【0154】

脂肪族アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、脂肪酸のグリセロールモノおよびジエステル、ならびに脂肪酸のソルビタンモノおよびジエステルへの、またはヒマシ油への酸化エチレンおよび／または酸化プロピレンの付加生成物は公知の市販の製品である。それらは、その平均アルコキシ化度が、酸化エチレンおよび／または酸化プロピレンと付加反応が起こる基質との量の比率と対応する同族体(homologue)混合物である。グリセロールへの酸化エチレンの付加生成物の $C_{12/18}$ 脂肪酸モノおよびジエステルは、ドイツ特許第2024051号から化粧品製剤のためのリファッティング剤(refatting agent)として知られている。 $C_{8/18}$ アルキルモノおよびオリゴグリコシド、それらの製剤およびそれらの使用は先行技術から公知である。それらの製剤は特にグルコースまたはオリゴ糖を8~18個の炭素原子を有する第一級アルコールと反応させることにより生じる。グリコシドエステルに関しては、環状糖基が脂肪族アルコールにグリコシド結合しているモノグリコシド、および好ましくは約8までのオリゴマー化度を有するオリゴマーグリコシドも好適である。ここで、オリゴマー化度とは、かかる工業等級の製品に一般的な同族体分布に基づく統計上の平均値である。

【0155】

用いられる乳化剤は両性イオン界面活性剤であってもよい。両性イオン界面活性剤は、分子中に少なくとも1個の第四級アンモニウム基および少なくとも1個のカルボキシレートおよび1個のスルホネート基を有する界面活性化合物を表すために用いられる用語である。特に好適な両性イオン界面活性剤には、いわゆるベタイン、例えばN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシン塩、例えばココアルキルジメチルアンモニウムグリシン塩、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシン塩、例えばココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシン塩、および2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリン（各場合においてアルキルまたはアシル基に8~18個の炭素原子を有する）、ならびにココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシン塩、がある。CTFA名：ココアミドプロピルベタインで知られる脂肪酸アミド誘導体が特に好ましい。同様に好適な乳化剤には両性界面活性剤がある。両性界面活性剤は、分子中に $C_{8/18}$ アルキルまたはアシル基以外に少なくとも1個の遊離アミノ基および少なくとも1個の $COOH$ または SO_3H 基を含み、内部塩を形成できる界面活性化合物を意味するものと理解される。好適な両性界面活性剤の例としては、各場合においてアルキル基に約8~18個の炭素原子を有する、N-アルキルグリシン、N-アルキルプロピオン酸、N-アルキルアミノ酪酸、N-アルキルイミノジプロピオン酸、N-ヒドロキシエチル-N-アルキルアミドプロピルグリシン、N-アルキルタウリン、N-アルキルサルコシン、2-アルキルアミノプロピオン酸およびアルキルアミノ酢酸がある。特に好ましい両性界面活性剤は、N-ココアルキルアミノプロピオン酸塩、ココアシルアミノエチルアミノプロピオン酸塩および $C_{12/18}$ アシルサルコシンである。両性乳化剤に加え、四級乳化剤も好適であり、エステル四級型のもの、好ましくはメチル四級化二脂肪酸トリエタノールアミンエステル塩、が特に好ましい。

【0156】

過脂肪剤としては、例えば、ラノリンおよびレシチン、並びにポリエトキシ化もしくはアシル化したラノリンおよびレシチンの誘導体、多価アルコール脂肪酸エステル、モノグリセリド、並びに脂肪酸アルカノールアミドなどの物質を使

用することが可能であり、後者は泡安定剤としても役立つ。

【0157】

好適な真珠光沢ワックスの例は、アルキレングリコールエステル（具体的にはエチレングリコールジステアレート）；脂肪酸アルカノールアミド（具体的にはココヤシ脂肪酸ジエタノールアミド）；部分グリセリド（具体的にはステアリン酸モノグリセリド）；多価塩基で場合によってはヒドロキシ置換されているカルボン酸と炭素原子数6～22の脂肪族アルコールとのエステル（具体的には酒石酸の長鎖エステル）；脂肪物質、例えば、全部で炭素原子数が少なくとも24の脂肪族アルコール、脂肪族ケトン、脂肪族アルデヒド、脂肪族エーテルおよび脂肪族カーボネート〔具体的にはラウロン (lauron) およびジステアリルエーテル〕；脂肪酸、例えばステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸もしくはベヘン酸、炭素原子数12～22のオレフィンエポキシドと炭素原子数12～22の脂肪族アルコールおよび／もしくは炭素原子数2～15で2～10個の水酸基を持つ多価アルコールとの開環生成物；並びにそれらの混合物である。

【0158】

好適なボディング剤 (bodying agent) は、主に炭素原子数が12～22、好ましくは16～18の第一級脂肪族アルコールもしくはヒドロキシ脂肪族アルコール、並びに部分グリセリド、脂肪酸もしくはヒドロキシ脂肪酸である。好ましいものは、これらの物質と、同一鎖長のアルキルオリゴグルコシドおよび／もしくは脂肪酸N-メチルグルコアミド、および／またはポリグリセロールポリ-12-ヒドロキシステアレートとの組合せである。好適な増粘剤は、例えば、多糖類、特にキサンタンガム、グアーグアー (guar guar)、アガーアガー (agar agar)、アルギン酸塩 (alginate) およびTylose、セルロース誘導体（例えばカルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース）、並びに脂肪酸の比較的高分子量のポリエチレングリコールモノエステルおよびジエステル、ポリアクリレート〔例えば、Goodrich社製のCarbopol（商標）またはSigma社製のSynthalen（商標）〕、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、およびポリビニルピロリドン、界面活性剤、例えばエトキシ化脂肪酸グリセリド、脂肪酸と多価アルコール（例えばペンタエリスリトールもしくはトリメチロールプロパン）とのエステル、狭

い均一分布を持つ脂肪族アルコールエトキシレートもしくはアルキルオリゴグルコシド、並びに塩化ナトリウムや塩化アンモニウムなどの電解質である。

【0159】

脂肪の典型的な例はグリセリドであり、好適なワックスは、特にミツロウ、カルナウバロウ、カンデリラロウ、モンタンロウ、パラフィンワックス、または微結晶ワックスであり、これらは場合によっては、セチルステアリルアルコールや部分グリセリドなどの親水性ワックスと組み合わせてもよい。使用可能な安定化剤は脂肪酸の金属塩であり、例えばステアリン酸またはリシノール酸のマグネシウム塩、アルミニウム塩および／または亜鉛塩が挙げられる。

【0160】

好適なシリコン化合物は、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコン、並びにアミノ-、脂肪酸-、アルコール-、ポリエーテル-、エポキシ-、フッ素-、グリコシド-および／またはアルキル-修飾シリコン化合物であり、これらは室温で液状であっても樹脂状であってもよい。脂肪の典型的な例はグリセリドであり、好適なワックスは、特にミツロウ、カルナウバロウ、カンデリラロウ、モンタンロウ、パラフィンワックス、または微結晶ワックスであり、これらは場合によっては、セチルステアリルアルコールや部分グリセリドなどの親水性ワックスと組み合わせてもよい。使用可能な安定化剤は、脂肪酸の金属塩であり、例えばステアリン酸のマグネシウム塩、アルミニウム塩および／または亜鉛塩が挙げられる。

【0161】

好適な溶剤は、特に、水、および炭素原子数1～6の低級の一価アルコールもしくは多価アルコール、並びにそれらの混合物であり、好ましい一価アルコールもしくは多価アルコールはエタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセロールおよびソルビトールである。

【0162】

流動性を向上させるためには、ハイドロトロピック(hydrotropic agent)剤、例えばエタノール、イソプロピルアルコールまたは多価アルコールなどを用いることも可能である。ここで好適な多価アルコールは、炭素原子数が2～15であり

、かつ少なくとも2個の水酸基を持つことが好ましい。典型的な例は以下のものである。

【0163】

- ーグリセロール；
- ーアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、および平均分子量が100~1000ダルトンのポリエチレングリコールなど；
- 自己縮合度が1.5~10の工業用オリゴグリセロール混合物、例えばジグリセロール含量が40~50重量%の工業用ジグリセロール混合物など；
- ーメチロール化合物、特に、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリールおよびジペンタエリトリールなど；
- ー低級アルキルグルコシド、特にアルキル残基中の炭素原子数が1~8のもの、例えばメチルグルコシドおよびブチルグルコシドなど；
- ー炭素原子数5~12の糖アルコール、例えばソルビトールまたはマンニトールなど；
- ー炭素原子数5~12の糖、例えばグルコースまたはスクロースなど；
- ーアミノ糖、例えばグルコアミン。

【0164】

好適な防腐剤の例は、フェノキシエタノール、ホルムアルデヒド溶液、パラベン、ペンタンジオールまたはソルビン酸、並びに「Cosmetics Directive (化粧品指針)」の付録6のパートAおよびBに掲載されているその他のクラスの物質である。

【0165】

これらとしては、例えば、グラム陽性細菌に対して特定の作用を持つ全ての適切な防腐剤が含まれ、例えばトリクロサン (2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル)、クロルヘキシジン (1,1'-ヘキサメチレンビス[5-(4-クロロフェニル)ピグアニド]およびTTC (3,4,4'-トリクロロカルバニリド)が挙げられる。同様に、第四級アンモニウム化合物も基本的には適するが、好ま

しくは消毒石鹼および洗淨用ローションに用いられる。また、非常に多くの香料も抗微生物作用を持つ。グラム陽性細菌に対して特に有効性を持つ特定の組合せが、防臭香料の組成物に用いられる。多数の精油またはその特徴的成分、例えば丁子油（オイゲノール）、ミント油（メントール）またはタイム油（チモール）なども、顕著な抗微生物効果を示す。

【0166】

防腐剤は通常、約0.1~0.3重量%の濃度で用いられる。

【0167】

挙げることができる香油は、天然および合成の香料の混合物である。天然の香料は、花（ユリ、ラベンダー、バラ、ジャスミン、ネロリ、イランイラン）、幹および葉（ゼラニウム、パチョリ、プチグレン）、果実（アニス果実、コリアンダー、クミン、ビャクシン）、果皮（ベルガモット、レモン、オレンジ）、根（メイス、アンゼリカ、セロリ、カルダモン、コスタス、アヤメ、ショウブ）、木部（マツノキ、ビャクダン、グアヤクウッド（ユソウボク）、シーダーウッド、シタン）、香草および草（タラゴン、レモングラス、セージ、タイム）、針葉および枝〔トウヒ、モミ、マツ、ハイマツ（dwarf-pine）〕、樹脂およびバルサム（ガルバナム、エレミ、ベンゾイン、ミルラ、オリバナム、オポポナックス）からの抽出物である。また、動物性原料も好適であり、例えばシベットやカストリウムが挙げられる。典型的な合成香料化合物は、エステルタイプ、エーテルタイプ、アルデヒドタイプ、ケトンタイプ、アルコールタイプおよび炭化水素タイプの生成物である。エステルタイプの香料化合物は、例えば、酢酸ベンジル、イソ酪酸フェノキシエチル、酢酸p-tert-ブチルシクロヘキシル、酢酸リナリル、酢酸ジメチルベンジルカルビニル、酢酸フェニルエチル、安息香酸リナリル、ギ酸ベンジル、メチルフェニルグリシン酸エチル、シクロヘキシルプロピオン酸アリル、プロピオン酸スチルアリルおよびサリチル酸ベンジルである。エーテルとしては、例えばベンジルエチルエーテルが挙げられ、アルデヒドとしては、例えば炭素原子数8~18の直鎖アルカナル、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアールおよびボールゲオナルが挙げられ、ケトンとしては、例えばイ

オノン、 α -イソメチルイオノンおよびメチルセドリルケトンが挙げられ、アルコールとしては、アネトール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピネオールが挙げられ、炭化水素としては、主にテルペンおよびバルサムが挙げられる。しかし、好ましいのは、協働して快い香調を生じる異なる香料の混合物を使用することである。低揮発性の精油は、大抵はフレーバー成分として用いられているが、それらも香油としても好適であり、例えばセージ油、カモミール油、丁子油、バーム油、ミント油、桂皮葉油、ライム花油、杜松子油、ベチベル油、乳香油、ガルバナム油、ラボラヌム油 (labolanum oil) およびラバジン油が挙げられる。好ましいのは、ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール、リラル、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、 α -ヘキシル桂皮アルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ポイスアムブレンフォルテ、アンブロキサン、インドール、ヘジオン、サンデリス、レモン油、マンダリン油、オレンジ油、グリコール酸アリルアミル、シクロバタール、ラバンジン油、オニサルビア油、 β -ダマスコーン、ゼラニウム油バーボン、サリチル酸シクロヘキシル、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、Evernyl、イラルデインガンマ (iraldein gamma)、フェニル酢酸、酢酸ゲラニル、酢酸ベンジル、ローズオキサイド、Romillat、IrotylおよびFloramatを単独で、または混合して用いることである。

【0168】

使用可能な色素は、認可されており、かつ化粧品用に適する物質であり、例えばFarbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (ドイツ研究審議会の色素委員会) 発行の刊行物「Kosmetische Farbmittel」(化粧品用色素)、Verlag Chemie, Weinheim, 1984, 81~106頁に掲載されているようなものである。これらの色素は通常、混合物全体に対して0.001~0.1重量%の濃度で用いられる。

【0169】

重合の後、特定の特性を付与しようとする場合には、本発明による重合体制剤に他の重合体を加えることも可能である。

【0170】

この目的のための適切な他の重合体は、例えばアニオン性、カチオン性、両性および中性の重合体である。

【0171】

アニオン性重合体の例は、アクリル酸およびアクリルアミド並びにそれらの塩の単独重合体および共重合体、ポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩、水溶性もしくは水分散性のポリエステル、ポリウレタンおよびポリウレアである。特に好適な重合体は、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸の共重合体 [例えばLuvimer (商標) 100P]、アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体 [例えばLuviFlex (商標) Soft]、N-tert-ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチル、アクリル酸の共重合体 [Ultrahold Strong (商標)]、酢酸ビニル、クロトン酸、および場合によってはさらに別のビニルエステルの共重合体 [例えばLuiset CA66 (商標)]、無水マレイン酸共重合体 (場合によってはアルコールと反応させてもよい)、アニオン性ポリシロキサン、例えばビニルピロリドン、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸の含カルボキシ基 (carboxyfunctional) 共重合体、疎水性モノマーを持つアクリル酸およびメタクリル酸 [例えば (メタ) アクリル酸の C_4-C_{30} アルキルエステル、 C_4-C_{30} アルキルビニルエステルおよび C_4-C_{30} アルキルビニルエーテル] の共重合体およびヒアルロン酸、並びにAmerhold DR-25、Ultrahold (商標)、Luiset (商標) P.U.R.、Acrona 1 (商標)、Acudyne (商標)、Lovocryl (商標)、Versatyl (商標)、Amphomer (商標) (28-4910、LV-71)、Placise (商標) L53、Gantrez (商標) ES425、Advantage Plus (商標)、Omnirez (商標) 2000、Resyn (商標) 28-1310、Resyn (商標) 28-2930、Balance (商標) (0/55)、Acudyne (商標) 255、Aristoflex (商標) AまたはEastman AQの商品名で知られているさらに別の重合体である。

【0172】

さらに他の重合体は、INCIに従うポリクオタニウム (polyquaternium) の名称を持つカチオン性重合体であり、例えばビニルピロリドン/N-ビニルイミダゾリウム塩の共重合体 [Luviquat (商標) FC、Luviquat (商標) HM、Luviquat (商標) MS、Luviquat (商標) Care]、硫酸ジエチルで四級化したN-ビニルピロリドン

／ジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体 [Luviquat (商標) PQ11]、
N-ビニルカプロラクタム／N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩の共
重合体 [Luviquat (商標) Hold]、カチオン性セルロース誘導体 [ポリクオタニ
ウム (polyquaternium)-4および10]、アクリルアミド共重合体 (ポリクオタニウ
ム-[lacuna])、Styleeze (商標) CC-10、AquaFlex (商標) SF-40、並びにキト
サン誘導体が挙げられる。

【0173】

また、さらなる重合体として好適なものは中性重合体であり、例えばポリビ
ニルピロリドン、N-ビニルピロリドンおよび酢酸ビニルおよび／またはプロピオン
酸ビニルの共重合体、ポリシロキサン、ポリビニルカプロラクタム、並びにN-ビ
ニルピロリドンとの共重合体、ポリエチレンイミンおよびその塩、ポリビニルア
ミンおよびその塩、セルロース誘導体、ポリアスパラギン酸塩および誘導体が挙
げられる。これらとしては、次の商品名で知られている重合体が含まれる：Luv
isko¹ (商標) (K、VA、Plus)、PVP K、PVP/VA、Advantage (商標) HC、および
H₂OLD EP-1。

【0174】

また、生体ポリマー (すなわち自然に再生可能な原料から得られ、かつ天然の
モノマー単位からなるポリマー) も好適であり、例えばセルロース誘導体、キチ
ン、キトサン、DNA、ヒアルロン酸およびRNA誘導体が挙げられる。

【0175】

さらなる重合体はまた、Yukaformer (R205、SM) およびDiaformerなどのベタ
インポリマーである。

【0176】

下記の表に、上記で挙げたポリマーのINCI/CTFA名および製造元を挙げる。

【0177】

INCI/CTFA	重合体	製造元
アクリレート共重合体	Amerhold DR-25	Amerchol
PVP/VA 共重合体	Luviskol VA	BASF
ポリビニルカプロラクタム	Luviskol Plus	BASF
スチレン/アクリレート共重合体	Acronal 290 D, 296 D	BASF
VA/クロトネート共重合体	Luviset CA 66	BASF
アクリレート/アクリルアミド 共重合体	Ultrahold 8	BASF
アクリレート/アクリルアミド 共重合体	Ultrahold Strong	BASF
アクリレート共重合体	Luvisflex Soft	BASF
アクリレート共重合体	Luvismer 100P, 36D, 30E	BASF
ポリクオタニウム 46	Luviset Hold	BASF
ポリウレタン-I	Luviset P. U. R.	BASF
メタクリロイルエチルベタイン/ アクリレート共重合体	Diaformer	Clariant
ジグリコール/CHDM/イソフタレート/ SIP 共重合体	Eastman AQ Polymer	Eastman
VA/クロトネート共重合体	Aristoflex A	Hoechst Celanese
アクリレート/ジアセトンアクリルア ミド共重合体	Plascize L-53	Goo Chemical
PVP	PVP K	ISP
PVP/VA 共重合体	PVP/VA	ISP
ビニルカプロラクタム /PVP/メタクリル酸ジメチルアミノエ チル共重合体	Copolymer VC 713 (= Advantage HC)	ISP
ビニルカプロラクタム /PVP/メタクリル酸ジメチルアミノエ チル共重合体	HOLD (登録商標) EP-1	ISP
PVM/MA ブチルエステル共重合体	Gantrez ES 425	ISP
VA/マレイン酸ブチル/アクリル酸イ ソボルニル	Advantage Plus	ISP
PVM/MA のエチルエステル共重合体	Omnircz 2000	ISP
PVP/DMAA アクリレート共重合体	Styleeze CC-10	ISP
PVP/ビニルカプロラクタム/DMAA アクリレート共重合体	Aquaflex SF-40	ISP
	Yukaformer R205	Mitsubishi
	Yukaformer SM	Mitsubishi
VA/クロトネート/共重合体	Resyn 28-1310	National Starch
VA/クロトネート/ネオデカノエート 共重合体	Resyn 28-2930	National Starch

オクチルアクリルアミド/アクリレート/メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体	Amphomer 28-4910	National Starch
オクチルアクリルアミド/アクリレート/メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体	Amphomer LV-71	National Starch
アクリレート/オクチルアクリルアミド共重合体	Versatyl 42	National Starch
オクチルアクリルアミド/アクリレート共重合体	Versatyl 90	National Starch
アクリレート共重合体	Balance 0/55	National Starch
オクチルアクリルアミド/アクリレート/メタクリル酸ブチルアミノエチル共重合体	Lovocryl 47	National Starch
アクリレート/ヒドロキシエステルアクリレート	Acudyne	Rohm & Haas

助剤および添加剤の合計比率は、組成物に対して1～50重量%、好ましくは5～40重量%とすることができる。

【0178】

助剤は、重合の際に存在させてもよいし、かつ/または重合の後で添加してもよい。

【0179】

本発明の重合体を化粧品用油中での逆相懸濁重合(inverse suspension polymerization)で調製する場合、本発明に従って選択される油相は、その化粧品処方物に対して正の作用(外観、皮膚での感触)を持つ成分である。そのような成分は、例えば、ヒマワリ油、アーモンド油、アボガド油などの天然油、ホホバ油などのワックスエステル、パルミチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピルなどの脂肪酸イソプロピルエステル、(カプリル酸/カプリン酸)グリセリドなどの脂肪酸のジグリセリドおよびトリグリセリドである。エマルジョン全体における油相の割合は、15～70重量%、好ましくは20～35重量%である。

【0180】

水相を有機相に分散させるために、この目的にとって公知であるW/O型乳化剤が用いられる。用いる乳化剤のHLB値は4～8である[HLB値=親水性/疎水性バランス、W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, (1950) 311を参照]。そのような乳化剤は、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレ

ート、グリセリルモノステアレート、ヒドロキシ脂肪酸-ポリエステルのブロック共重合体およびポリオキシエチレンである。それらは、総濃度が、エマルジョン全体に対して2~10重量%、好ましくは2~5重量%で、単独または組み合わせて用いることができる。

【0181】

また、HLB値が8を超える乳化剤をエマルジョンに、具体的にはエマルジョン全体に対して0.25~7重量%の濃度で添加することも可能である。そのような乳化剤は、例えばエトキシ化 C_6-C_{12} ノニルフェノールおよび $C_{12}-C_{18}$ 脂肪アルコールであり、エトキシ化度は5~20mol%である。

【0182】

油相への水相の乳化には、特別な装置は必要なく、水性モノマー相は、標準的な重合槽内で、例えばアンカー型攪拌機を用いた攪拌により、乳化できる。回転速度は30~400rpmであり、タンクの形状寸法に応じて決まる。

【0183】

重合の後で油中水型エマルジョンが得られるが、この固形分含量は10~40重量%、好ましくは15~35重量%である。固形分含量を増大させるためには、水の一部または全部を蒸留によってエマルジョンから除去すればよい。

【0184】

本発明の重合体のW/O型エマルジョンは、好ましくは皮膚用化粧品製剤または医薬製剤における増粘剤として用いられる。この重合体は、W/O型エマルジョンの形態でそのまま用いてもよい。このW/O型エマルジョンの増粘作用は、このW/O型エマルジョンを化粧品用および/または医薬品用O/W型エマルジョンと混合した直後から始まり、最適な効果を得るために相反転化剤(inversion agent)を添加する必要はない。また、単なる水系を増粘させることも可能である。こうすると、クリームジェルが得られる。

【0185】

請求項10および/または11に従う製剤は、特に化粧品組成物における使用に適する。したがって、それらは、例えば、皮膚のクレンジング用の化粧品組成物において使用可能である。そのような化粧品クレンザーは、化粧石鹸、カード

ソープ、透明石鹸、高級石鹸、デオドラント石鹸、クリーム石鹸、ベビー石鹸、皮膚保護石鹸、研磨石鹸および合成化粧石鹸(syndet)などの棒状石鹸、練り石鹸、軟石鹸および洗浄用ペーストなどの液状石鹸、並びに洗浄用ローション、シャワー用製剤およびジェル、バスフォーム、バスオイルおよびスクラブ製剤などの液状の洗浄・シャワー・バス用製剤、並びにシェービングフォーム、ローションおよびクリームから選ばれる。

【0186】

本発明の製剤は、また、スキンケアのための化粧品製剤においても使用できる。このスキンケア組成物は、特に、W/O型またはO/W型のスキนครリーム、デイクリームおよびナイトクリーム、アイクリーム、フェイスクリーム、抗しわクリーム、保湿クリーム、美白クリーム、ビタミンクリーム、スキンローション、ケアローション、並びに保湿ローションの形態である。

【0187】

更に、それらは、フェイストニック、フェイスマスク、デオドラント剤および他の化粧品ローションなどの皮膚用化粧品製剤にも適する。

【0188】

更に、本発明の製剤は、毛穴クレンジングまたはスキنفォームのストリップとして、抗ニキビ製品、リペレント剤(repellent)、髭剃り用製品、脱毛剤、身の周りの衛生製品、フットケア製品において、並びにベビーケアにおいて使用できる。

【0189】

請求項10および/または11に従う新規な製剤は、特に毛髪用化粧品、好ましくは毛髪用ケア剤(hair cures)、ヘアローション、ヘアリンス、ヘアエマルジョン、毛先ケア液、パーマネントウェーブの中和剤、ホットオイルトリートメント製剤、コンディショナー、カールリラクサー(relaxer)、スタイリングラップローション、セットローション、シャンプー、ヘアカラー剤またはヘアスプレーなどの製剤において好適である。

【0190】

毛髪セット用組成物を処方する場合、大気への揮発性有機化合物(VOC)放出

の制御に関する環境規則のために、アルコールおよび噴射剤の含有量を低減する必要があることを考慮に入れなければならない。

【0191】

本発明の製剤は、特に毛髪、皮膚および爪などのケラチン含有表面およびケラチン様表面のための化粧品製剤および／または医薬製剤における被膜形成剤および／またはコーティング剤として用いられるのが好ましい。

【0192】

特に好ましい実施形態では、請求項10および／または11に従う製剤は、ネイルケア用の化粧品製剤において用いられる。

【0193】

とりわけ好ましいのは、請求項10および／または11に従う製剤を装飾化粧品製剤において用いることである。

【0194】

本発明は更に、以下のモノマー混合物のラジカル重合により得られる重合体の、装飾化粧品製剤における使用を提供する。

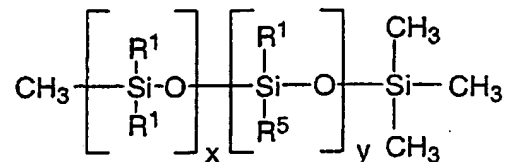
【0195】

(a1) 49.5～90重量%の(メタ) アクリレート、特にアクリル酸 ϵ -ブチル、

(a2) 0.5～40重量%の別の(メタ) アクリレート、特にメタクリル酸、

(b) 0.5～20重量%の、以下の式：

【化32】

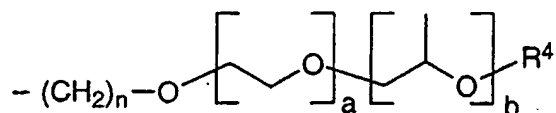


式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化33】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 C_1-C_4 のアルキルであり、

n は、1~6であり、特に2~4、好ましくは3であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000となるような整数であり、

a 、 b は0~50の整数であってよく、但し、 a と b との合計は0よりも大きい。} で表されるポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体。

【0196】

挙げることができる装飾化粧品製剤は、例えば、コンシーラーペンシル、舞台用メークアップ、マスカラおよびアイシャドウ、リップスティック、コールペンシル、アイライン、メークアップ、ファンデーション、頬紅およびパウダー、並びにアイブローペンシル、そして特にマニキュア液である。

【0197】

上記の重合体は通常、化粧品製剤および／または医薬製剤中で、該製剤の全重量に対して約0.001~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲の量で存在する。

【0198】

実施例1~6：重合体の調製

50 g の供給材料1 および3.75 g の供給材料2 を、攪拌された出発充填材料に滴下添加する。次に、この混合物を78℃まで加熱する。次に、1.5時間かけて、供給材料1 および供給材料2 の残りを滴下添加して、この混合物を更に2時間攪拌する。次に、供給材料3 を15分間かけて滴下添加し、混合物を78℃で更に3時間攪拌する。

【0199】

実施例1

出発充填材料：175 gのエタノール、7.5 gのDow Corning 190 (商標)

供給材料1： 251 gのアクリル酸 α -ブチル、86 gのメタクリル酸、
37 gのアクリル酸エチル、75 gのエタノール

供給材料2： 2 gのペルピバル酸 α -ブチル、100 gのエタノール

供給材料3： 1.5 gのペルピバル酸 α -ブチル、57 gのエタノール

【0200】

実施例2

出発充填材料：175 gのエタノール、18.75 gのDow Corning 190 (商標)

供給材料1： 251 gのアクリル酸 α -ブチル、86 gのメタクリル酸、
37 gのアクリル酸エチル、75 gのエタノール

供給材料2： 2 gのペルピバル酸 α -ブチル、100 gのエタノール

供給材料3： 1.5 gのペルピバル酸 α -ブチル、57 gのエタノール

【0201】

実施例3

出発充填材料：175 gのエタノール、37.5 gのDow Corning 190 (商標)

供給材料1： 251 gのアクリル酸 α -ブチル、86 gのメタクリル酸、
37 gのアクリル酸エチル、75 gのエタノール

供給材料2： 2 gのペルピバル酸 α -ブチル、100 gのエタノール

供給材料3： 1.5 gのペルピバル酸 α -ブチル、57 gのエタノール

【0202】

実施例4

出発充填材料：175 gのエタノール、18.75 gのBelsil DMC 6031 (商標)

供給材料1： 251 gのアクリル酸 α -ブチル、86 gのメタクリル酸、
37 gのアクリル酸エチル、75 gのエタノール

供給材料2： 2 gのペルピバル酸 α -ブチル、100 gのエタノール

供給材料3： 1.5 gのペルピバル酸 α -ブチル、57 gのエタノール

【0203】

実施例5

出発充填材料：175 gのエタノール、37.5 gのBelsil DMC 6031 (商標)

供給材料 1 : 279 g のアクリル酸 ϵ -ブチル、96 g のメタクリル酸、
75 g のエタノール

供給材料 2 : 2 g のペルピバル酸 ϵ -ブチル、100 g のエタノール

供給材料 3 : 1.5 g のペルピバル酸 ϵ -ブチル、57 g のエタノール

【0204】

実施例 6

出発充填材料 : 175 g のエタノール、37.5 g のBelsil DMC 6031 (商標)

供給材料 1 : 300 g のアクリル酸 ϵ -ブチル、75 g のメタクリル酸、
75 g のエタノール

供給材料 2 : 2 g のペルピバル酸 ϵ -ブチル、100 g のエタノール

供給材料 3 : 1.5 g のペルピバル酸 ϵ -ブチル、57 g のエタノール

【0205】

実施例 7

ジェル製剤

A 相および B 相をそれぞれ調製し、B 相を A 相に混和

A 相 : 0.50 重量% Carbopol 980 (商標) (Goodrich)

49.5 重量% 脱イオン水

0.40 重量% トリエタノールアミン

B 相 : 1.00 重量% 実施例 1 または実施例 5 と同じ重合体

0.12 重量% 2-アミノ-2-メチルプロパノール

2.00 重量% Uvinul MS40

20.00 重量% エタノール

26.48 重量% 脱イオン水

【0206】

実施例 8

毛髪用カクテル

A 相 : 3.00 重量% Luvigel EM (商標) (BASF)

2.00 重量% Belsil DM1000 (商標) (Wacker)

2.00 重量% Belsil CM1000 (商標) (Wacker)

- 1.50重量% Belsil PDM200 (商標) (Wacker)
1.50重量% Belsil ADM6057E (商標) (Wacker)
2.00重量% Univul MS40
0.50重量% Belsil DMC6031 (商標) (Wacker)
1.00重量% マカデミアナッツ油
(Wacker製Huile de Macadamioなど)
0.50重量% Vitamin-E-Acetate (商標) (BASF)
1.00重量% Cremophor RH40 (商標) (BASF)
0.40重量% 香油
B相: 4.00重量% 実施例1または実施例5と同様の付加重合体
0.46重量% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
0.10重量% Euxyl K100 (商標) (Schulke & Mayr)
100.00の脱イオン水を添加する。

【0207】

実施例9

- 3.00%のLuvigel EM (商標) (BASF) の代わりに0.40%のPemulen TR1 (商標)
) (Goodrich) を用いる以外は、実施例8と同様にする。
100.00の脱イオン水を添加する。

【0208】

実施例10

- 3.00%のLuvigel EM (商標) (BASF) の代わりに3.5%のLuvigel EM (商標)
を用いる以外は、実施例8と同様にする。
100.00の脱イオン水を添加する。

【0209】

実施例11~20

ヘアスプレー

ポリマー	混合比 8:2	混合比 1:1	混合比 2:8
Luviflex Silk / Luviskol VA37	6.40% Luviflex Silk ^(商標) 1.60% Luviskol VA37E ^(商標) 0.74% AMP (2-アミノ-2-メチル プロパノール) 51.26% イタノール 40.00% DME (ジメチルエーテル)	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 4.0% Luviskol VA37E ^(商標) 0.46% AMP 51.54% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 6.4% Luviskol VA37E ^(商標) 0.19% AMP 51.81% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Luviskol K30	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Luviskol K30 ^(商標) 0.74% AMP 52.06% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luviskol K30 ^(商標) 0.46% AMP 53.54% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Luviskol K30 ^(商標) 0.19% AMP 55.01% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Luviskol Plus	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luviskol Plus ^(商標) 0.74% AMP 50.86% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 5.0% Luviskol Plus ^(商標) 0.46% AMP 50.54% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 8.0% Luviskol Plus ^(商標) 0.19% AMP 50.21% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Luviset P.U.R.	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 2.67% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.73% AMP 50.20% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 6.67% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.46% AMP 48.87% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 10.67% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.19% AMP 47.54% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Ultrahold 8	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Ultrahold 8 ^(商標) 0.82% AMP 51.98% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Ultrahold 8 ^(商標) 0.66% AMP 53.34% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Ultrahold 8 ^(商標) 0.51% AMP 54.69% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Ultrahold Strong	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Ultrahold Strong ^(商標) 0.84% AMP 51.96% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Ultrahold Strong ^(商標) 0.71% AMP 53.29% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Ultrahold Strong ^(商標) 0.59% AMP 54.61% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Luviset CA66	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Luviset CA66 ^(商標) 0.82% AMP 51.98% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luviset CA66 ^(商標) 0.69% AMP 53.31% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Luviset CA66 ^(商標) 0.53% AMP 54.67% イタノール 40.0% DME

ポリマー	混合比 8:2	混合比 1:1	混合比 2:8
Luviflex Silk / Luviset CAN	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Luviset CAN ^(商標) 0.82% AMP 51.98% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luviset CAN ^(商標) 0.70% AMP 53.3% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Luviset CAN ^(商標) 0.54% AMP 54.66% イタノール 40.0% DME
Luviflex Silk / Amphomer	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Amphomer ^(商標) 0.88% AMP 51.92% イタノール 40.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Amphomer ^(商標) 0.83% AMP 52.87% イタノール 40.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Amphomer ^(商標) 0.77% AMP 54.43% イタノール 40.0% DME

【0210】

実施例21～30

プロパン／ブタン (3.5bar) 含有ヘアスプレー、またはプロパン／ブタン (3.5bar) を含有しDMEを添加したヘアスプレー

ポリマー	混合比 8:2	混合比 1:1	混合比 2:8
Luviflex Silk / Luviskol VA37	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 1.6% Luviskol VA37E ^(商標) 0.74% AMP 51.26% イソノール 10.0% Pr/Bu 3.5 (7' 0H' N' / 7' タン3.5 bar) 30.0% DME	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 4.0% Luviskol VA37E ^(商標) 0.46% AMP 51.54% イソノール 10.0% Pr/Bu 3.5 30.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 6.4% Luviskol VA37E ^(商標) 0.19% AMP 51.81% イソノール 10.0% Pr/Bu 3.5 30.0% DME
Luviflex Silk / Luviskol K30	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Luviskol K30 ^(商標) 0.74% AMP 52.06% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luviskol K30 ^(商標) 0.46% AMP 53.54% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Luviskol K30 ^(商標) 0.19% AMP 55.01% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5
Luviflex Silk / Luviskol Plus	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luviskol Plus ^(商標) 0.74% AMP 50.86% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 5.0% Luviskol Plus ^(商標) 0.46% AMP 50.54% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 8.0% Luviskol Plus ^(商標) 0.19% AMP 50.21% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5
Luviflex Silk / Luviset P.U.R.	不可能	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 6.67% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.46% AMP 48.87% イソノール 10% Pr/Bu 3.5 30.0% DME	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 10.67% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.19% AMP 47.54% イソノール 15% Pr/Bu 3.5 25.0% DME
Luviflex Silk / Luvimer 100P	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Luvimer 100P ^(商標) 0.93% AMP 51.87% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Luvimer 100P ^(商標) 0.94% AMP 53.06% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Luvimer 100P ^(商標) 0.95% AMP 54.25% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5
Luviflex Silk / Ultrahold 8	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Ultrahold 8 ^(商標) 0.82% AMP 51.98% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Ultrahold 8 ^(商標) 0.66% AMP 53.34% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Ultrahold 8 ^(商標) 0.51% AMP 54.69% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5
Luviflex Silk / Ultrahold Strong	6.4% Luviflex Silk ^(商標) 0.8% Ultrahold Strong ^(商標) 0.84% AMP 51.96% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	4.0% Luviflex Silk ^(商標) 2.0% Ultrahold Strong ^(商標) 0.71% AMP 53.29% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5	1.6% Luviflex Silk ^(商標) 3.2% Ultrahold Strong ^(商標) 0.59% AMP 54.61% イソノール 40.0% Pr/Bu 3.5

ポリマー	混合比 8:2	混合比 1:1	混合比 2:8
Luvisflex Silk / Luviset CA66	6.4% Luvisflex Silk ^(特許) 0.8% Luviset CA66 ^(特許) 0.82% AMP 51.98% イタノール 10.0% Pr/Bu 3.5 30.0% DME	4.0% Luvisflex Silk ^(特許) 2.0% Luviset CA66 ^(特許) 0.69% AMP 53.31% イタノール 10.0% Pr/Bu 3.5 30.0% DME	1.6% Luvisflex Silk ^(特許) 3.2% Luviset CA66 ^(特許) 0.53% AMP 54.67% イタノール 10.0% Pr/Bu 3.5 30.0% DME
Luvisflex Silk / Luviset CAN	6.4% Luvisflex Silk ^(特許) 0.8% Luviset CAN ^(特許) 0.82% AMP 51.98% イタノール 20.0% Pr/Bu 3.5 20.0% DME	4.0% Luvisflex Silk ^(特許) 2.0% Luviset CAN ^(特許) 0.70% AMP 53.3% イタノール 20.0% Pr/Bu 3.5 20.0% DME	1.6% Luvisflex Silk ^(特許) 3.2% Luviset CAN ^(特許) 0.54% AMP 54.66% イタノール 20.0% Pr/Bu 3.5 20.0% DME
Luvisflex Silk / Amphomer	6.4% Luvisflex Silk ^(特許) 0.8% Amphomer ^(特許) 0.88% AMP 51.92% イタノール 40.0% Pr/Bu 3.5	4.0% Luvisflex Silk ^(特許) 2.0% Amphomer ^(特許) 0.83% AMP 52.87% イタノール 40.0% Pr/Bu 3.5	1.6% Luvisflex Silk ^(特許) 3.2% Amphomer ^(特許) 0.77% AMP 54.43% イタノール 40.0% Pr/Bu 3.5

【0211】

実施例31~40

ポンプスプレー

ポリマー	混合比 8:2	混合比 1:1	混合比 2:8
Luviflex Silk / Luviskol VA37	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 2.66% Luviskol VA37E ^(商標) 1.27% AMP 85.22% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 6.66% Luviskol VA37E ^(商標) 0.79% AMP 85.81% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 10.64% Luviskol ^(商標) VA37E 0.32% AMP 86.35% イタノール
Luviflex Silk / Luviskol K30	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Luviskol K30 ^(商標) 1.27% AMP 86.55% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Luviskol K30 ^(商標) 0.79% AMP 84.14% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 5.32% Luviskol K30 ^(商標) 0.32% AMP 83.69% イタノール
Luviflex Silk / Luviskol Plus	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Luviskol Plus ^(商標) 1.27% AMP 84.55% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 8.33% Luviskol Plus ^(商標) 0.79% AMP 89.14% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 13.3% Luviskol Plus ^(商標) 0.32% AMP 90.21% イタノール
Luviflex Silk / Luviset P.U.R.	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 4.43% Luviset P.U.R. ^(商標) 1.27% AMP 83.45% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 11.1% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.79% AMP 81.37% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 17.73% Luviset P.U.R. ^(商標) 0.32% AMP 79.26% イタノール
Luviflex Silk / Luvimer 100P	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Luvimer 100P ^(商標) 1.55% AMP 86.27% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Luvimer 100P ^(商標) 1.56% AMP 88.37% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 5.32% Luvimer 100P ^(商標) 1.58% AMP 90.41% イタノール
Luviflex Silk / Ultrahold 8	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Ultrahold 8 ^(商標) 1.36% AMP 86.46% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Ultrahold 8 ^(商標) 1.1% AMP 88.83% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 5.32% Ultrahold 8 ^(商標) 0.85% AMP 91.14% イタノール
Luviflex Silk / Ultrahold Strong	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Ultrahold Strong ^(商標) 1.4% AMP 86.42% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Ultrahold Strong ^(商標) 1.18% AMP 88.75% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 5.32% Ultrahold Strong ^(商標) 0.98% AMP 91.01% イタノール
Luviflex Silk / Luviset CA66	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Luviset CA66 ^(商標) 1.36% AMP 86.46% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Luviset CA66 ^(商標) 1.15% AMP 88.78% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 5.32% Luviset CA66 ^(商標) 0.88% AMP 91.11% イタノール
Luviflex Silk / Luviset CAN	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Luviset CAN ^(商標) 1.37% AMP 86.45% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Luviset CAN ^(商標) 1.17% AMP 88.76% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 5.32% Luviset CAN ^(商標) 0.9% AMP 91.09% イタノール

ポリマー	混合比 8:2	混合比 1:1	混合比 2:8
Luviflex Silk / Amphomer	10.85% Luviflex Silk ^(商標) 1.33% Amphomer ^(商標) 1.47% AMP 86.35% イタノール	6.74% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Amphomer ^(商標) 1.38% AMP 88.55% イタノール	2.69% Luviflex Silk ^(商標) 3.33% Amphomer ^(商標) 1.28% AMP 92.7% イタノール

【0212】

実施例41

ジメチルエーテルをベースとするヘアスプレー製剤

- 1.00重量% Luviskol K30 (商標) (BASF)
- 2.92重量% Luviflex Silk (商標) (BASF)
- 0.92重量% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
- 0.10重量% アジピン酸ジイソブチル
(Croda Oleochemicals製Crodanol DiBAなど)
- 0.05重量% イソデカン
- 0.10重量% 香油
- 0.05重量% D-パンテノール USP (商標) (BASF)
- 14.78重量% 脱イオン水
- 36.08重量% エタノール
- 40.00重量% ジメチルエーテル

【0213】

実施例42

イソブタンおよびn-ペンタンをベースとするヘアスプレー製剤

- A) 6.80% Luviflex Silk (商標) (BASF)
- 0.79% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
- 14.20% n-ペンタン
- 2.40% n-ブタン
- 35.90% イソブタン
- 39.91% エタノール

- B) 3.00% Ultrahold Strong (商標) (BASF)
1.00% LuviFlex Silk (商標) (BASF)
0.48% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
0.03% DOW Corning 190 (商標) (Dow Corning)
14.20% n-ペンタン
2.40% n-ブタン
35.90% イソブタン
42.99% エタノール

【0214】

実施例43

シャインスプレー

- 2.00% Luviset CA66 (商標) (BASF)
2.00% LuviFlex Silk (商標) (BASF)
0.46% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
1.00% DOW Corning 556 (Dow Corning)
0.10% ニアシンアミド
0.20% D-パンテノール USP (商標) (BASF)
14.20% n-ペンタン
35.90% n-ブタン
44.14% エタノール

【0215】

実施例44

HFC 152A含有ヘアスプレー VOC 80

- 2.00% Luviset CA66 (商標) (BASF)
4.80% LuviFlex Silk (商標) (BASF)
0.79% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
56.60% エタノール
15.81% 噴射剤 152a (DuPont製Dymel 152aなど)
20.00% ジメチルエーテル

【0216】

実施例45ビタミン含有ヘアスプレー VOC 55

4.80%	LuviFlex Silk (商標) (BASF)
3.33%	Luviset P.U.R. (商標)
0.57%	2-アミノ-2-メチルプロパノール
0.10%	ニアシンアミド (Hoffmann-La Roche)
0.10%	パンテノール USP (商標) (BASF)
38.83%	脱イオン水
12.27%	エタノール
40.00%	ジメチルエーテル

【0217】

実施例46毛髪用サンスクリーンポンプスプレー

2.00%	LuviFlex Silk (商標) (BASF)
0.23%	2-アミノ-2-メチルプロパノール
2.00%	Uvinul MS40 (商標) (BASF) (ベンゾフェノン-4)
97.77%	エタノール

【0218】

実施例47ヘアスプレー

1.00%	Luvisko1 K30 (商標) (BASF)
4.00%	LuviFlex Silk (商標) (BASF)
0.48%	2-アミノ-2-メチルプロパノール
0.20%	加水分解コムギタンパク質 (Croda, Inc. 製Cropeso1 W (商標) など)
0.50%	D-パンテノール USP (BASF)
5.00%	1,2-プロピレングリコール USP (商標) (BASF)
10.00%	エタノール

78.82% 脱イオン水

【0219】

実施例48

UV保護作用を持つ毛髪用シャイニングジェル

- A相：0.80% Carbopol 2001 ETD (商標) (Goodrich)
33.84% 脱イオン水
B相：5.00% Abil 200 (Goldschmidt)
3.00% Karion FP (Merck KGaA)
3.00% 1,2-プロピレングリコールUSP (商標) (BASF)
1.00% Cremophor RH40 (商標) (BASF)
十分量 防腐剤
C相：50.00% 脱イオン水
0.50% Uvinul P25 (商標) (BASF) (PEG-25PABA)
2.00% Luviflex Silk (商標) (BASF)
0.23% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
D相：0.63% 2-アミノ-2-メチルプロパノール

【0220】

実施例49

マスカラ

- A相：1.50% Cremophor A6 (商標) (BASF)
1.50% Cremophor A25 (商標) (BASF)
2.00% ステアリン酸 (Henkel製Emersol 120 (商標) など)
3.00% Imwitor 960K (商標) (Huls AG)
3.00% Softisan 100 (商標) (Huls AG)
1.50% Luvigel EM (商標) (BASF)
10.00% Dow Corning 345 (商標) (Dow Corning)
B相：4.00% Luviflex Silk (商標) (BASF)
0.46% 2-アミノ-2-メチルプロパノール
0.30% Germal 115 (商標) (Sutton)

72.24% 脱イオン水

C相: 0.50% フェノキシエタノール

(Nipa-Hardwicke製Phenoxeto1 (商標) など)

【0221】

実施例50

シャンプー製剤

1.50% Luviflex Silk (商標) (BASF)

0.17% 2-アミノ-メチルプロパノール

0.50% Luviskol K30 (商標) (BASF)

10.00% Tego-Betaine L7

40.00% Texapone NSO

0.10% Euxyl K100

2.00% NaCl

45.73% 水

【0222】

実施例51

Luviquat Care (商標) を含有するシャンプー製剤

1.80% Luviflex Silk (商標) (BASF)

0.21% 2-アミノ-メチルプロパノール

0.20% Luviskol K30 (商標) (BASF)

7.70% Luviquat Care (商標) (BASF)

10.00% Tego-Betaine L7

40.00% Texapone NSO

0.10% Euxyl K100

2.00% NaCl

37.99% 水

【0223】

実施例51

透明マニキュア

15.0%	ニトロセルロース
7.0%	LuviFlex Silk (商標) (BASF)
2.4%	カンファー
4.5%	Palatino1 A
7.0%	イソプロパノール
8.0%	酢酸メチル
8.0%	酢酸エチル
14.0%	酢酸イソプロピル
34.1%	酢酸ブチル

【0224】

実施例52

ニトロセルロースを含まない透明マニキュア

23.0%	LuviFlex Silk (商標) (BASF)
7.0%	Ketjenflex MH
2.4%	カンファー
4.5%	Palatino1 A
8.0%	酢酸メチル
8.0%	酢酸エチル
14.0%	酢酸イソプロピル
33.1%	酢酸ブチル

【0225】

実施例53

VOC55ヘアスプレー

21.50%	水
35.00%	アルコールSD 40-B
0.95%	アミノメチルプロパノール
8.00%	LuviFlex (商標) Silk
0.20%	D,L-パンテノール
0.10%	Uvinul (商標) MC80 (メトキシ桂皮酸オクチル)

0.10% Masil (商標) SF19 (ジメチコンコポリオール)

15.00% ジメチルエーテル

20.00% ヒドロフルオロカーボン 152a

【0226】

実施例54

VOC 55ヘアスプレー

34.10% 水

52.00% アルコールSD 40-B

0.50% アミノメチルプロパノール

9.00% Luviset (商標) P.U.R. (ポリウレタン-1)

4.00% Luviflex (商標) Silk

2.00% D,L-パンテノール

0.10% Uvinul (商標) MC80 (メトキシ桂皮酸オクチル)

0.10% Masil (商標) SF19 (ジメチコンコポリオール)

特に表記がない限り、実施例における全てのパーセント (%) は重量%である。

【0227】

実施例55

消毒用スプレーにおける被膜形成剤としての使用

150 gの重合体(実施例5)を、375の脱イオン水に溶解させ、375 gのエタノールを添加した。次に、この重合体溶液中に100 gのポリビニルピロリドン-ヨード(PVP-ヨード30/06、BASF Aktiengesellschaft)を攪拌しながら溶解させ、この製剤をポンプスプレービンに移した。この消毒用スプレー剤は、皮膚上で非常に良好な被膜特性を示し、ストレス条件下(52℃で7日間)で保存した後でヨウ素の損失は示さなかった。

【0228】

性能特性

曲げ剛性を測定するために、追加重合体、重合体および本発明による製剤(重合体+追加重合体)の、3.0重量%濃度溶液を調製する。

【0229】

曲げ剛性は、5～10本の毛髪束（約3g、長さ24cm）について、20℃および相対湿度65%にて測定する。

【0230】

秤量した乾燥毛髪束を上記3%濃度重合体溶液に浸漬し、浸漬と取出しを3回繰り返すことにより、確実に均一な分布となるようにする。

【0231】

余分な被膜形成溶液を親指と人差し指の間から絞り出し、次に、毛髪束を濾紙の間で押さえることにより慎重に絞る。次に、この毛髪束を、その断面が丸くなるように手で形を整える。それらを空調室内で20℃および相対湿度65%にて一夜乾燥させる。

【0232】

この試験は、空調室内で、20℃および相対湿度65%にて、引張／圧縮試験装置を用いて行った。

【0233】

毛髪束を二本の円筒ロールに対称に載せてサンプル挿入する。次に、ラウンドパンチを用いて、この毛束を上から中心に正確に曲げる（重合体被膜の破断）。それに要する力を、秤量セル（50N）を用いて測定し、ニュートンで表わす。

【0234】

表1には、それぞれの重合体の曲げ強度、および、本発明による製剤【付加重合体と追加重合体とを各種の重量比（2：8、1：1、8：2）で含む】の曲げ剛性の、エタノール溶液としたときの値を示す。用いた重合体はLuviFlex Silk（商標）（BASF）であり、これは曲げ剛性が109cNであった。

【0235】

表1：曲げ剛性 (cN)

(無水エタノール中の3重量%濃度溶液；20℃、相対湿度65%)

	ポリマー 単独	Luviflex Silk (商標) とポリマーとの比		
		2:8	1:1	8:2
Luviskol VA 37 E	80 cN	90	95	106
Luviset CAN	125 cN	129	133	108
Ultrahold 8	80 cN	90	97	110
Luviskol Plus	105 cN	120	117	116

【0236】

表2には、それぞれの重合体の曲げ強度、および、本発明による製剤 [付加重合体と追加重合体とを各種の重量比 (2:8、1:1、8:2) で含む] の曲げ剛性の、VOC 80処方物としたときの値を示す。この重合体はLuviflex Silk (商標) (BASF) であり、これはVOC 80処方物における曲げ剛性が120cNである。

【0237】

表2：曲げ剛性 (cN)

(VOC80 中の3重量%濃度溶液；20℃、相対湿度65%)

	ポリマー 単独	Luviflex Silk (商標) とポリマーとの比		
		2:8	1:1	8:2
Luviskol VA 37 E	109 cN	137	132	114
Luviset CA 66	112 cN	159	123	117
Ultrahold Strong	180 cN	166	169	140
Luviskol Plus	129 cN	172	150	126
Luviset P.U.R.	168 cN	188	166	140
Amphomer	166 cN	172	152	175

【0238】

表1および2から明らかなように、本発明による製剤の曲げ剛性は、エタノール溶液およびVOC80処方物の両者において、個々の重合体の曲げ剛性の合計よりも有意に大きい。

【0239】

カール保持性を測定するために、重合体、追加重合体、および本発明による製

剤（重合体＋追加重合体）の、1.8重量%濃度溶液を調製した。それぞれの場合に用いた比較サンプルは、個々の追加重合体または重合体とした。本発明による製剤は、8：2、1：1および2：8の重量比で調製した。

【0240】

カール保持性は次のようにして測定した。

【0241】

洗浄してある乾燥毛髪束を、50%濃度エタノール（無水エタノール／蒸留水が1：1）中に約40℃にて15分間入れておいた。

【0242】

親指と人差し指を用いて余分な溶液を絞り出し、毛髪束をプレキシガラス管に巻き付けた。次に、この毛髪束を65～70℃で一夜乾燥させた。

【0243】

室温で15分間放置した後、この毛髪をほどいた。毛髪の巻き房を廻しながら約5gのヘアスプレーを（約20cmの距離から）噴霧した。次に、それを室温で1時間にわたり横にして置いて乾燥させた。

【0244】

この毛髪の巻き房を片端から吊るし、巻き房の長さ（ L_0 ）を測定した。この巻き房を空調キャビネット（25℃、相対湿度90%）内に置き、15分後、30分後、60分後、90分後、2時間後、3時間後、4時間後、5時間後および24時間後にその長さ（ L_t ）を測定した。この試験は、少なくとも5本の毛髪束について行った。

【0245】

$$\text{カール保持性 (\%)} = (L - L_t) / (L - L_0) \times 100$$

L = 毛髪の長さ (15.5cm)

L_0 = 乾燥後の毛髪の長さ

L_t = 空調条件下で処理した後の毛髪の長さ

表3には、それぞれの重合体のカール保持性、および、本発明による製剤〔付加重合体と追加重合体とを各種の重量比（2：8、1：1、8：2）で含む〕のカール保持性の、エタノール中での値を示す。用いた重合体はLuviflex Silk（商標）（BASF）であり、このカール保持性は93%である。

【0246】

表3：カール保持性（％）

（無水エタノール中での1.8重量％濃度溶液；25℃、相対湿度90％）

	ポリマー 単独	Luvisflex Silk（商標）とポリマーとの比		
		2：8	1：1	8：2
Luviskol VA 37 E	20%	34	74	82
Luviskol K 30	<20%	25	70	84
Luviset CAN	60%	77	88	84
Luviset CA 66	20%	65	75	70

【0247】

表4には、それぞれの重合体のカール保持性、および、本発明による製剤〔付加重合体と追加重合体とを各種の重量比（2：8、1：1、8：2）で含む〕のカール保持性の、VOC80処方物としたときの値を示す。用いた付加重合体はLuvisflex Silk（商標）（BASF）であり、これのVOC80処方物におけるカール保持性は87%である。

【0248】

表4：カール保持性（％）

（VOC80中での1.8重量％濃度溶液；25℃、相対湿度90％）

	ポリマー 単独	Luvisflex Silk（商標）とポリマーとの比		
		2：8	1：1	8：2
Luviskol VA 37 E	23%	23	75	77
Luviset CA 66	34%	79	67	79

【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成13年9月21日 (2001. 9. 21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

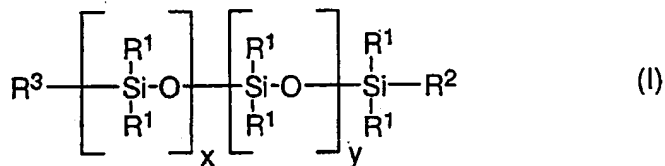
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン性不飽和モノマーと、

(b) 式I：

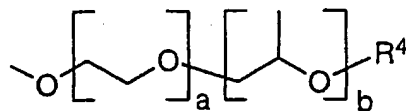
【化1】



式中、

R^2 は、 CH_3 または

【化2】

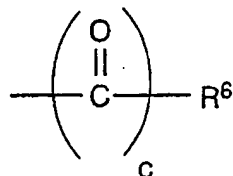
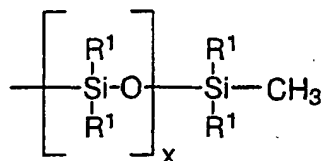


であり、

R^3 は、 CH_3 または R^2 であり、

R^4 は、H、 CH_3 、

【化3】

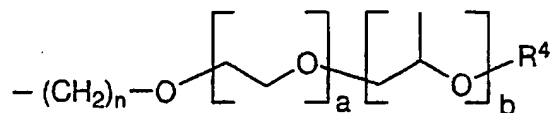


であり、

R^6 は、1~40個の炭素原子を有する有機基であって、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を含むことができ、または、 C=O の場合には無機酸の陰イオンでもあり、

基 R^1 は、同一であっても異なってもよく、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の基に由来するか、3~20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素であるか、芳香族性のものであるか、または R^2 と同一のものであり（ここで、 R^2 は

【化4】



で示される。）、

ただし、基 R^1 、 R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つは、上記の定義にしたがうポリアルキレンオキシド含有基であり、

n は、1~6の整数であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が300~30,000になるような整数であり、

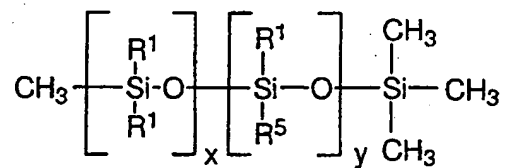
a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きく、

c は、0または1である。}

で示されるポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体と
のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる重合体の、医薬製剤に
おける使用。

【請求項2】 式Iが、

【化5】

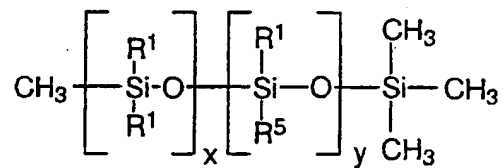


{式中、 R^1 および R^5 は請求項1に示された意味を有する。}

で示される、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 式Iが、

【化6】

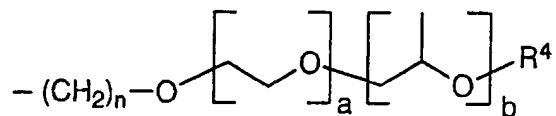


{式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化7】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキルであり、

nは、1～6、特に2～4であり、

xおよびyは、ポリシロキサンプロックの分子量が1000～5000になるような整数であり、

a、bは、0～50の整数であってよく、ただし、aとbの和は0よりも大きい。}

で示される、請求項2に記載の使用。

【請求項4】 (a)が、少なくとも1種の(メタ)アクリレートである、請求項1～3のいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】 (a)が、

(a1) アクリル酸 ϵ -ブチルおよび

(a2) メタクリル酸

からなる群から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の使用。

【請求項6】 (a)の量が50～99.9重量%であり、

(b)の量が0.1～50重量%であり、

ただし、その割合は合計100%になる、

請求項1～5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項7】 (a1)の量が49.5～99重量%であり、

(a2)の量が0.5～40重量%であり、

(b)の量が0.5～20重量%であり、

ただし、その割合は合計100%になる、

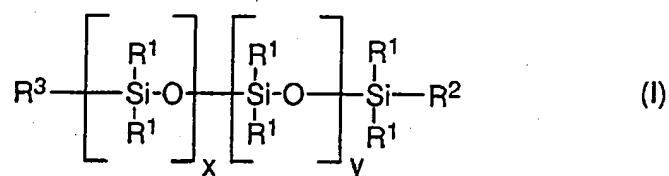
請求項1～5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の付加重合体の、医薬製剤における被膜形成剤、コーティング剤および/または結合剤としての使用。

【請求項9】 (a) エチレン性不飽和モノマー、および

(b) 式：

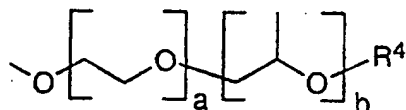
【化8】



式中、

R^2 は、 CH_3 または

【化9】

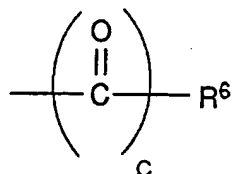
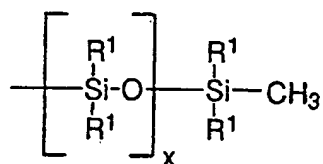


であり、

R^3 は、 CH_3 または R^2 であり、

R^4 は、 H 、 CH_3 、

【化10】



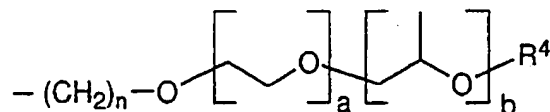
であり、

R^5 は、1~40個の炭素原子を有する有機基であって、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を含むことができ、または、 $\text{C}=\text{O}$ の場合には無機酸の陰イオンでもあり、

基 R^2 は、同一であっても異なってもよく、1~20個の炭素原子を有する脂

肪族炭化水素の基に由来するか、3～20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素であるか、芳香族性のものであるか、または R^3 と同一のものであり（ここで、 R^3 は

【化11】



で示される。）、

ただし、基 R^1 、 R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つは、上記の定義にしたがうポリアルキレンオキシド含有基であり、

n は、1～6の整数であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が300～30,000になるような整数であり、

a 、 b は、0～50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きく、

c は、0または1である。}

で示されるポリアルキレンオキシド含有シリコン誘導体

のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる重合体と、

ポリビニルピロリドン；

ポリビニルカプロラクタム；

ポリウレタン；

アクリル酸、メタクリル酸メチル、オクチルアクリルアミド、メタクリル酸ブチルアミノエチルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルの共重合体；

アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体；

アクリル酸エチルおよびメタクリル酸の共重合体；

N - t -ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチルおよびアクリル酸の共重合体；

酢酸ビニルおよびクロトン酸および／または（ビニル）ネオデカノエートの共重合体；ならびに

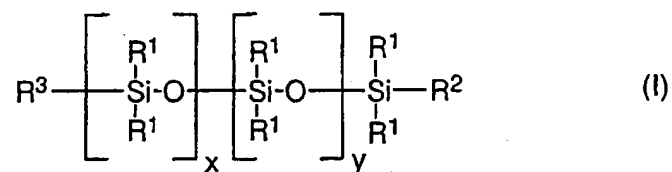
酢酸ビニルおよび／またはプロピオン酸ビニルおよびN-ビニルピロリドンの共重合体

からなる群から選択されるさらなる重合体と、

を含む製剤。

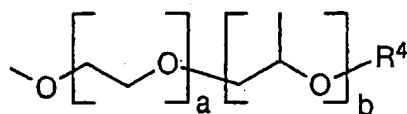
【請求項10】 (a) エチレン性不飽和モノマー、および

(b) 式：



式中、

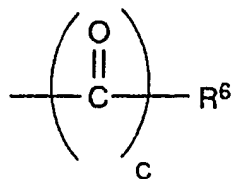
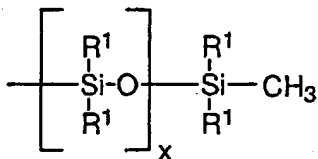
R² は、CH₃または



であり、

R³ は、CH₃またはR²であり、

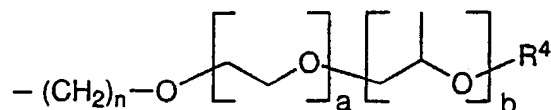
R⁴ は、H、CH₃、



であり、

R^6 は、1~40個の炭素原子を有する有機基であって、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を含むことができ、または、 $C=O$ の場合には無機酸の陰イオンでもあり、

基 R^1 は、同一であっても異なってもよく、1~20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素の基に由来するか、3~20個の炭素原子を有する脂環式炭化水素であるか、芳香族性のものであるか、または R^5 と同一のものであり（ここで、 R^5 は



で示される。）、

ただし、基 R^1 、 R^2 または R^3 のうちの少なくとも1つは、上記の定義にしたがうポリアルキレンオキシド含有基であり、

n は、1~6の整数であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が300~30,000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きく、

c は、0または1である。}

で示されるポリアルキレンオキシド含有シリコーン誘導体

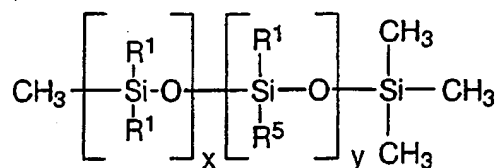
のモノマー混合物をラジカル重合することにより得られる重合体と、

紫外線保護フィルターと、

を含む製剤。

【請求項11】 式Iが、

【化12】

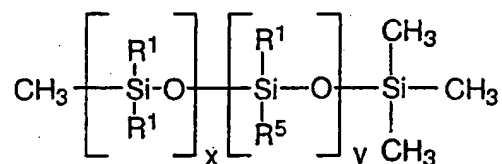


式中、 R^1 および R^5 は請求項10に示された意味を有する。

で示される、請求項10に記載の製剤。

【請求項12】 式Iが、

【化13】

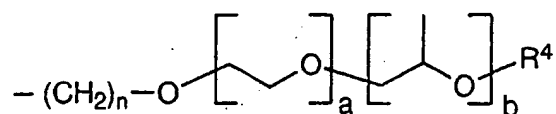


式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化14】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキルであり、

n は、1~6、特に2~4であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きい。

で示される、請求項11に記載の製剤。

【請求項13】 (a)が、少なくとも1種の(メタ)アクリレートである、
請求項9～12のいずれか1項に記載の製剤。

【請求項14】 (a)が、

(a1) アクリル酸 γ -ブチルおよび

(a2) メタクリル酸

からなる群から選択される、請求項9～13のいずれか1項に記載の製剤。

【請求項15】 付加重合体が、

50～99.9重量%の(a)と、

0.1～50重量%の(b)と

(ただし、その割合は合計100%になる)

から得られるものである、請求項9～14のいずれか1項に記載の製剤。

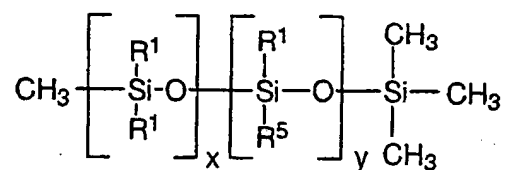
【請求項16】 付加重合体が、

(a1) 49.5～99重量%の(メタ)アクリレートと、

(a2) 0.5～40重量%の別の(メタ)アクリレートと、

(b) 0.5～20重量%の下記式：

【化15】

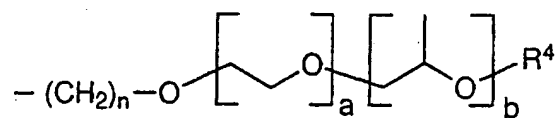


{式中、

R¹ は、-CH₃であり、

R⁵ は、

【化16】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 C_1-C_4 のアルキルであり、

n は、1~6、特に2~4であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きい。}

で示されるシリコン誘導体と

(ただし、その割合は合計100%になる)

から得られるものである、請求項9~15のいずれか1項に記載の製剤。

【請求項17】 医薬製剤における請求項9~16のいずれか1項に記載の製剤の使用。

【請求項18】 化粧品製剤における請求項9~16のいずれか1項に記載の製剤の使用。

【請求項19】 ネールケア組成物における請求項18に記載の使用。

【請求項20】 装飾化粧品用製剤における請求項18に記載の使用。

【請求項21】 マニキュア液における請求項20に記載の使用。

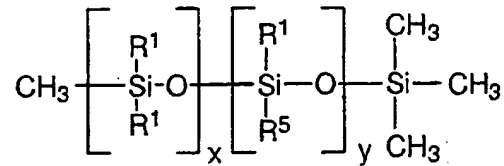
【請求項22】 請求項9~16のいずれか1項に記載の製剤の、被膜形成剤としての使用。

【請求項23】 (a1) (メタ) アクリレートと、

(a2) 別の (メタ) アクリレートと、

(b) 下記式：

【化17】

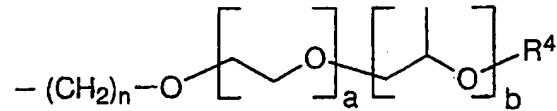


式中、

R^1 は、 $-\text{CH}_3$ であり、

R^5 は、

【化18】



であり、

R^4 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ のアルキルであり、

n は、1~6、特に2~4であり、

x および y は、ポリシロキサンプロックの分子量が1000~5000になるような整数であり、

a 、 b は、0~50の整数であってよく、ただし、 a と b の和は0よりも大きい。

で示されるシリコン誘導体と

のモノマー混合物をラジカル重合することによって得られる重合体の、装飾化粧品用製剤における使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 00/08220	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/06 C08F283/12 A61K9/00 A61K7/04	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K C08F	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25 April 1997 (1997-04-25) Seite 11, Zelle 33- Seite 12, Zelle 3; page 1, line 1 - line 7; claims 1,3,5,11
X	US 5 360 851 A (JAUBERT JEAN-PIERRE ET AL) 1 November 1994 (1994-11-01) column 10, line 66 - line 68; claims 1,6
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16 January 1991 (1991-01-16) cited in the application page 4, line 7; claims 1,2,15
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30 July 1970 (1970-07-30) page 28, last paragraph; claims 1,4 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other event "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step where the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step where the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Δ" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 4 May 2001	Date of mailing of the international search report 15/05/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 8200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3010	Authorized officer Voyiazoglou, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 00/08220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 (1991-02-13) cited in the application claim 1	10,20
A	EP 0 312 265 A (DOW CORNING) 19 April 1989 (1989-04-19) claims 1,4,14	1
A	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6 September 1995 (1995-09-06) cited in the application claims 1,6	10,20
A	WO 99 04750 A (SCHELMANN VOLKER; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); DIEING REINHOLD) 4 February 1999 (1999-02-04) cited in the application page 5, line 20 - line 25; claim 1	1,10,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/08220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2740037 A	25-04-1997	NONE	
US 5360851 A	01-11-1994	FR 2649115 A AT 124432 T AU 627328 B AU 5789690 A BR 9003080 A CA 2016111 A,C DE 69020450 D DE 69020450 T DK 410899 T EP 0410899 A ES 2073553 T JP 2061828 C JP 3039359 A JP 7086170 B US 5721026 A	04-01-1991 15-07-1995 20-08-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 03-08-1995 18-01-1996 30-10-1995 30-01-1991 16-08-1995 10-06-1996 20-02-1991 20-09-1995 24-02-1998
EP 408311 A	16-01-1991	DE 69028742 D JP 2815684 B JP 3128909 A KR 148482 B US 5480634 A US 5166276 A	07-11-1996 27-10-1998 31-05-1991 02-11-1998 02-01-1996 24-11-1992
DE 1645569 A	30-07-1970	BE 674322 A FR 1464991 A GB 1132719 A JP 49036960 B NL 6517080 A,B US 3471588 A	15-04-1966 20-03-1967 06-11-1968 04-10-1974 30-06-1966 07-10-1969
EP 412707 A	13-02-1991	AT 101337 T AU 646397 B AU 6015690 A BR 9003859 A CA 2022466 A,C CN 1049786 A DE 69006556 D DE 69006556 T DK 412707 T ES 2062384 T FI 98195 B IE 902828 A JP 3128312 A KR 164211 B MX 173187 B NZ 234793 A	15-02-1994 24-02-1994 07-02-1991 03-09-1991 08-02-1991 13-03-1991 24-03-1994 09-06-1994 13-06-1994 16-12-1994 31-01-1997 27-02-1991 31-05-1991 15-01-1999 07-02-1994 26-01-1994
EP 0312265 A	19-04-1989	US 4898920 A CA 1321849 A DE 3879853 A DE 3879853 T DK 575388 A FI 884764 A,B, JP 1970929 C JP 2000658 A JP 6099678 B	06-02-1990 31-08-1993 06-05-1993 21-10-1993 16-04-1989 16-04-1989 27-09-1995 05-01-1990 07-12-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ind. Int. Application No.

PCT/EP 00/08220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0312265 A		US 5035894 A	30-07-1991
EP 670342 A	06-09-1995	DE 4407189 A	07-09-1995
		AT 165106 T	15-05-1998
		CA 2142537 A	05-09-1995
		CN 1112945 A, B	06-12-1995
		DE 59501875 D	20-05-1998
		ES 2115278 T	16-05-1998
		US 5565194 A	15-10-1996
WO 9904750 A	04-02-1999	CN 1265021 T	30-08-2000
		EP 0998254 A	10-05-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターコード (参考)
A 6 1 K	9/06	A 6 1 K	9/06
C 0 8 F	2/44	C 0 8 F	2/44
	283/12		283/12
(72)発明者	ウィッテラー, ヘルムト		
	ドイツ連邦共和国 67259 バインデルシ		
	ャイム, ヒルケンシュトラッセ 9		
Fターム(参考)	4C076 AA09 BB31 EE27P FF35		
	GG45		
	4C083 AA122 AC012 AC102 AC122		
	AC172 AC242 AC342 AC392		
	AC542 AC642 AD092 AD152		
	AD161 AD162 AD262 AD412		
	AD452 AD532 BB41 BB46		
	CC02 CC31 CC32 CC38 FF01		
	4J011 PA99 PC02 PC08		
	4J026 AB44 BA25 BA27 BB03 DB09		
	DB15 GA06		